



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

Tese de Doutorado

Caracterização prévia de petróleo com vistas à otimização de processos

Autora: Claudete Bernardo Henriques

Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Co-orientadora: Profa. Dra. Maria Izabel M. S. Bueno

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo

JUNHO/2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

H395c Henriques, Claudete Bernardo
 Caracterização prévia de petróleo com vistas à
 otimização de processos / Claudete Bernardo Henriques. --
 Campinas, SP: [s.n.], 2011.

 Orientadores: Rubens Maciel Filho, Maria Izabel Maretti
 Silveira Bueno.

 Tese de Doutorado - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

 1. Asfalto. 2. Raio X - Espalhamento. 3. Petróleo -
 Refinação. 4. Quimiometria. 5. Otimização. I. Maciel
 Filho, Rubens. II. Bueno, Maria Izabel Maretti Silveira. III.
 Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
 Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Previous crude oil characterization in order to optimize refining
processes

Palavras-chave em Inglês: Asphaltene, X-ray scattering, Petroleum refining,
Chemometrics, Optimization

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

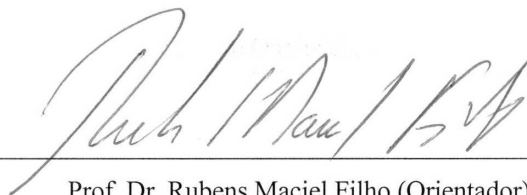
Título: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Ronei Jesus Poppi, Gisele Gonçalves Bortoleto, Ana Clélia
Ferreira, Paula Sbaite Duarte dos Santos

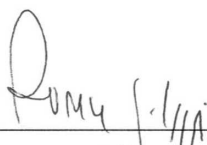
Data da defesa: 21/06/2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

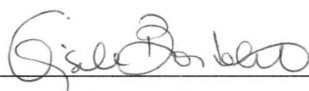
Tese de doutorado defendida por Claudete Bernardo Henriques e aprovada em 21 de junho de 2011 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



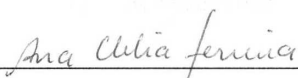
Prof. Dr. Rubens Maciel Filho (Orientador)



Prof. Dr. Ronei Jesus Poppi (Titular)



Profa. Dra. Gisele Gonçalves Bortoleto (Titular)

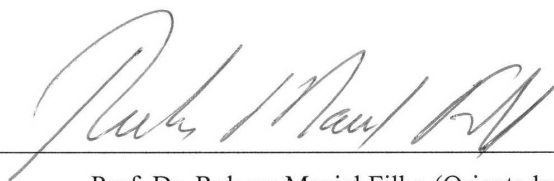


Dra. Ana Clélia Ferreira (Titular)



Dra. Paula Sbaite Duarte dos Santos (Titular)

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida por Claudete Bernardo Henriques e aprovada pela comissão julgadora em 21 de junho de 2011.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Rub Maciel Filho', is positioned above a horizontal line.

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho (Orientador)
Faculdade de Engenharia Química-UNICAMP

*Dedico este trabalho, ao Valter meu querido esposo e
companheiro de todos os momentos, aos nossos filhos Gabriel
e Giuliano que tantas alegrias nos têm trazido.*

A eles dedico tudo que sou e faço.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por ter me dado força, sabedoria, saúde e um destino a ser cumprido e a minha querida família pelo apoio, carinho e amor.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Rubens Maciel Filho, por esta oportunidade, e por ter creditado sua confiança no meu trabalho, durante o qual trocou várias vezes idéias e dessas surgiu esta tese.

Agradeço a minha co-orientadora, Profa. Dra. Maria Izabel Maretti Silveira Bueno ao apoio nas valiosas discussões de resultados durante todo o processo e, principalmente, pela paciência, pela acolhida e o apoio incondicional.

A todos os professores que contribuíram com a minha formação.

Ao Prof. Dr. Ronei Jesus Poppi, pela amizade, profissionalismo e conhecimento transmitido ao longo desses anos e a Julio Cesar L. Alves do Laboratório de Quimiometria em Química Analítica (LAQQA).

Ao engenheiro Hélio Fernando de Paula da PETROBRAS que possibilitou a liberação para execução do doutorado; aos meus gerentes Marisa M. Matsuda, Moacir Taparo, Marcelo Sgarbosa pelo apoio e incentivo.

Agradeço aos engenheiros Ana Clélia Ferreira, Renato Spandri, Alcyr Cremonezi, Fabio Borges, Marcelo Munsignatti, Fabio Marcelo Brogna e Carlos A. Barbosa pelo apoio técnico nas questões de otimização de processo de refino.

As amigas Alessandra Winter e Erika Koroishi pelo apoio indispensável nos momentos difíceis que enfrentei ao longo desses anos de trabalho intenso. Pela força e sábias palavras de incentivo, pela paciência e pelo apoio quando, por momentos, pensei em desistir de alcançar meu sonho.

Aos amigos, Paula Sbaite, Florência, Julie Katerine, Patrícia, Viktor, Vanessa, Delba, Edinara, Milena, Milene, Cristiano, Ana Paula, Silvana, Laurinha, Carlos, Mário e Elenise, bem como a Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel, e a todos os colegas do LOPCA, pelo ambiente agradável de trabalho e pela disposição em ajudar no surgimento de dúvidas e problemas.

Agradeço aos meus amigos do Grupo de Espectrometria de Raios-X (Instituto de Química da Unicamp) pela amizade e confiança e ao Daniel Razzo pelas análises de microscopia eletrônica de varredura (Instituto de Química da Unicamp).

Obrigada a todos os amigos e colegas de trabalho da REPLAN (PETROBRAS), cujo apoio e a convivência durante todos estes anos foram fundamentais para o meu desenvolvimento profissional e pessoal.

A todos os profissionais da PETROBRAS, que muito contribuíram para aquisição de conhecimento que me levaram ao desenvolvimento e crescimento pessoal e profissional. Muito obrigada a todos!

“O conhecimento existe de duas formas – sem vida, armazenado em livros, e vivo na consciência dos homens. A segunda forma de existência é, afinal, a forma essencial; a primeira, por mais indispensável que seja, ocupa apenas uma posição inferior”

Albert Einstein, 1949

RESUMO

Esta tese tem como objetivo apresentar um estudo detalhado para a caracterização de petróleos, tanto no âmbito do desenvolvimento de modelos capazes de prever propriedades físico-químicas clássicas, como também avaliar os fenômenos associados a instabilidades decorrentes de características químicas. Para alcançar este objetivo, duas ações foram executadas: (1) Obter a curva de destilação do ponto de ebulição verdadeiro (PEV) através de simulação, por espectrometria de espalhamento de raios-X (EERX) aliada ao algoritmo denominado máquina vetor de suporte (SVM), com o propósito de prever o rendimento do processo de refino, e (2) Caracterizar o petróleo em relação ao fenômeno de agregação dos asfaltenos, para assim possibilitar a previsão da qualidade do processo de refino. Foram avaliadas amostras de petróleos com propriedades distintas, com o intuito de fornecer amplitude e robustez ao estudo. A primeira abordagem foi à análise classificatória dos petróleos em relação às suas propriedades intrínsecas (teor de enxofre, Grau API e ponto de ebulição verdadeiro), com aplicação de métodos multivariados de classificação. Com estas classificações em mãos, foram desenvolvidos modelos para previsão da curva PEV e do Grau API, utilizando o algoritmo SVM (segunda abordagem). Os dados tratados por meio deste algoritmo apresentaram um perfil de não linearidade. Os resultados obtidos para a caracterização das cargas a partir dos modelos não foram significativamente diferentes dos valores experimentais, permitindo o desenvolvimento de estudos computacionais usando o software comercial Petro-SIM®, para caracterização, aquisição das curvas das misturas de petróleos e, finalmente, previsão dos rendimentos dos cortes na simulação de uma torre de destilação atmosférica. A partir destes resultados, é muito importante ressaltar que, ao contrário da maioria das modelagens quimiométricas, um pequeno grupo de amostras foi necessário para o desenvolvimento do modelo (13 amostras). Vale também serem mencionadas a alta capacidade de previsão do modelo, a rápida e eficiente previsão de curvas PEV de amostras de petróleos puros, processados nas refinarias e, finalmente, a aplicação com sucesso destes modelos em simuladores de processo.

A terceira abordagem do trabalho foi à avaliação dos aspectos relacionados à existência de formas coloidais dos asfaltenos, peptizados por resinas e dos efeitos relacionados à presença de outros solventes nos petróleos, que podem causar mudanças na cinética de floculação dos asfaltenos. A composição dos solventes (petróleos diluentes) e dos petróleos pesados foi correlacionada com os resultados do estudo cinético, obtido por meio da avaliação da transmitância por varredura óptica da camada de precipitação dos particulados e da floculação dos asfaltenos, como também por modelos dinâmicos. Para isto, foram elaboradas misturas de petróleos e observou-se que os efeitos associados ao fenômeno de agregação estão diretamente correlacionados com a composição dos petróleos, assim como com a presença de particulados nas misturas. A caracterização adequada dos constituintes de petróleo é uma informação indispensável para garantir o processamento adequado nas refinarias. A reprodução do cenário real do processo, por meio da simulação, foram promissores, mostrando que a caracterização da carga é possível ao se trabalhar com os modelos desenvolvidos, reforçando a relevância das técnicas aplicadas para descrição dos fenômenos químicos associados ao cenário de produção nacional.

ABSTRACT

This work aims to present a detailed study for petroleum characterization, through model developments able to preview physical chemical properties and also to evaluate the associate phenomena due to instability in current chemical characteristics. For this purpose two actions were executed: (1) To obtain the curve true boiling point (TPB) through the simulation by spectrometry X-ray scattering (EERX) combined with the algorithm called support vector machine (SVM), in order to predict the yield of the refining process, and (2) to characterize the petroleum in respect to asphaltene aggregation phenomena, making possible the prediction of the quality of the refining process. For these purposes, the petroleum samples were evaluated with different properties, providing amplitude and robustness to the study. The first approach was the classificatory analisis of petroleum in relation to intrinsic properties (sulfur contents, API degrees and true boiling point curves) with application of classification multivariate methods. With these classifications in hands, models were developed to predict the TBP curve and API gravity, using the algorithm SVM (second approach). The data were processed by this algorithm, showing nonlinear profiles. The results for the blend characterization using the models were not significantly different from the experimental values, allowing the development of computational studies using the commercial software Petro-SIM ® for characterization, acquisition of mixtures curves and finally, prediction of the cuts yield in the simulation of an atmospheric distillation tower. From these results, it is important to emphasize that a small group of samples was necessary for the model development (13 samples). It is also worth to mention the high predictive ability of the model, the rapid and efficient prediction of TBP curves of crude oil samples, processed in the refineries and finally, the successful application of these models in process simulators. The third approach of this work was to evaluate the aspects related to the existence of colloidal forms of asphaltenes, peptized by resins and of effects related to the presence of other solvents in oils, which can cause changes in the kinetics of flocculation of asphaltenes. The composition of solvents (thinner oil) and of heavy crude oils were correlated with the results of kinetic study, obtained by evaluating the transmittance for optical scanning of the layer of precipitation of particles and the flocculation of asphaltenes, but also by dynamic models. For this, petroleum mixtures were prepared and it was observed that the effects associated to aggregation phenomena are correlated with the petroleum composition as well as the particulate presence in mixtures. The adequate characterization of petroleum constituents is essential information to ensure proper processing in refineries. The reproduction of real scenario of the process, through the simulation, were promising, showing that the blend characterization is possible when working with these developed models, reinforcing the relevance of the techniques applied for describing the chemical phenomena associated with the setting of national production.

SUMÁRIO

Nomenclatura.....	xxiii
Lista de Tabelas.....	xxix
Lista de Figuras.....	xxxiii
CAPÍTULO 1.....	1
1 Introdução.....	3
1.1 Objetivos.....	4
1.2 Organização da Tese.....	6
1.3 Contribuições da Tese.....	8
CAPÍTULO 2.....	9
2.1 Introdução.....	11
2.2 Algoritmos Quimiométricos para Análise Exploratória e de Classificação.....	18
2.2.1 Análises por Componente Principal (PCA).....	18
2.2.2 Análise por Agrupamento Hierárquico (HCA).....	19
2.2.3 <i>Soft Independent Modelling of Class Analogy – SIMCA</i>	20
2.3. Espectrometria de Espalhamento de Raios-X.....	22
2.4 Experimental	24

Sumário

2.4.1 Amostras.....	24
2.4.2 Procedimento utilizado para determinação do Grau API e Enxofre Total.....	25
2.4.3 Procedimento utilizado para as medidas obtidas por XRS.....	27
2.4.4 Procedimento utilizado para as medidas obtidas por XRS.....	27
2.4.5 Software.....	28
2.5 Resultados e Discussão.....	29
2.5.1 Análise exploratória dos dados.....	29
2.5.2 Modelagem e Classificação SIMCA.....	35
2.6 Conclusões.....	37
2.7 Referências Bibliográficas.....	38
 CAPÍTULO 3.....	 45
3.1 Introdução.....	47
3.2 Algoritmos utilizados na modelagem	49
3.2.1 Máquinas de Vetores de Suporte (SVM – <i>Support Vector Machines</i>).....	49
3.2.3 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS).....	60
3.2.4 Algoritmos para Simulações de Processo.....	60
3.3 Experimental.....	64
3.3.1 Amostras.....	64

Sumário

3.3.2 Determinações das Curvas PEV.....	66
3.3.3 Procedimento utilizado para determinação do Grau API e Enxofre Total.....	66
3.3.4 Procedimento utilizado para as medidas obtidas por XRS.....	66
3.3.5 Programas de Computador aplicados (Softwares).....	67
3.4 Resultados e Discussão.....	67
3.5 Conclusões.....	87
3.6 Referências Bibliográficas.....	88
 CAPÍTULO 4	 95
4.1 Introdução.....	97
4.2 Fundamentos teóricos.....	99
4.3 Experimental.....	101
4.3.1 Amostras.....	101
4.3.2 Propriedades Básicas Experimentais de Frações de Petróleo.....	102
4.3.3 Simulação da Torre de Pré-Fracionamento.....	104
4.3.4 Simulação da Torre de Fracionamento.....	107
4.4 Resultados e Discussão.....	109
4.5 Conclusões.....	122
4.6 Referências Bibliográficas.....	123

CAPÍTULO 5	127
5.1 Introdução.....	129
5.2 Técnicas Espectroscópicas utilizadas no estudo da agregação dos asfaltenos.....	132
5.2.1 Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR)	133
5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise de Raios-X.....	135
5.2.3 Modelagem dos processos envolvidos no fenômeno de agregação dos asfaltenos.....	136
5.3 Experimental.....	140
5.3.1 Amostras.....	140
5.3.2 Análises por Infravermelho Próximo (NIR).....	141
5.3.3 Programas de Computador aplicados (Softwares).....	144
5.3.4 Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	144
5.4 Resultados e Discussão.....	144
5.4.1 Análise das partículas presentes nos agregados de asfaltenos por microscopia óptica de varredura.....	146
5.4.2 Análise da cinética da agregação dos asfaltenos através de modelos dinâmicos.....	157
5.5 Conclusões.....	165
5.6. Referências Bibliográficas.....	167
 CAPÍTULO 6	 173
6.1 Introdução.....	175

Sumário

6.2 Considerações sobre precipitação dos asfaltenos.....	177
6.3 Espectrofotometria de Varredura Óptica.....	180
6.4 Experimental.....	182
6.4.1 Amostras.....	182
6.4.2 Equipamento e Software.....	184
6.5 Resultados e Discussão.....	185
6.6 Conclusões.....	192
6.7 Referências Bibliográficas.....	193
 CAPÍTULO 7	 197
7.1 Introdução.....	199
7.2 Fenômenos envolvidos no mecanismo de craqueamento térmico.....	200
7.3 Experimental.....	206
7.3.1 Amostra.....	206
7.3.2 Curva PEV	207
7.3.3 Espectroscopia de varredura ótica	208
7.3.4 Procedimento utilizado para determinação do Grau API e Enxofre Total	208
7.3.5 Procedimento utilizado para determinação dos teores de ferro, níquel e vanádio.....	208
7.3.6 Procedimento utilizado para determinação da viscosidade cinemática.....	208

Sumário

7.3.7 Procedimento utilizado para determinação do micro resíduo de carbono.....	208
7.3.8 Procedimento utilizado para determinação da destilação dos cortes (destilados).....	208
7.3.9 Procedimento utilizado para determinação dos teores de parafinas, naftênicos e aromáticos no petróleo.....	209
7.3.10 Procedimento utilizado para determinação do teor de asfaltenos no petróleo.....	209
7.3.11 Procedimento utilizado para determinação dos teores de saturados, aromáticos, resinas e de asfaltenos no petróleo.....	209
7.3.12 Procedimento utilizado para amostragem do petróleo.....	209
7.3.13 Procedimento utilizado para determinação da destilação simulada.....	209
7.4 Resultados e discussões	210
7.5 Conclusões.....	225
7.6 Referências Bibliográficas.....	226
 CAPÍTULO 8	 231
8.1 Conclusões.....	233
8.2 Sugestões para estudos futuros.....	235
 APÊNDICE.....	 237

NOMENCLATURA

ADU – Unidade de Destilação Atmosférica (do inglês, *Atmospheric Distillation Unit*)

AET – *Atmospheric Equivalent Temperature*

ANN – *Artificial Neural Net-works*

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

API – *American Petroleum Institute*

ASTM – *American Society of Testing & Materials*

Blend – Mistura de dois ou mais tipos distintos de petróleos

BMCI-TE – *Bureau of Mines Correlation Index and Toluene Equivalent*

Brent – Mistura de tipos de petróleo produzidos no Mar do Norte

CENPES – Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello

CII – *Colloidal Instability Index*

CMC – Concentração Micelar Crítica

CP – Componente Principal

EDXRF – Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (do inglês, *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*)

EERX – Espectrometria de Espalhamento de Raios-X

ESI-MS – Cromatografia Líquida com Fonte de Ionização por Eletronebulização Acoplada à Espectrometria de Massas Sequencial (do inglês, *Effective Liquid Chromatography-Mass Spectrometry*)

Nomenclatura

FID – Detector de Ionização de Chama (do inglês, *Flame Ionization Detector*)

FT-NIR – Espectroscopia no Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier (do inglês, *Fourier Transform - Near Infrared Spectroscopy*)

GA – Genetic Algorithm

GA-SVM – Genetic Algorithm-Support Vector

GC-FID – Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização de Chama (do inglês, *Gas Chromatography - Flame Ionization Detection*)

GC-MS – Cromatografia Gasosa – Espectrometria de Massa (do inglês, *Gas Chromatography - Detection Mass Spectrometry*)

GERX – Grupo de Espectrometria de Raios X da Unicamp

HCA – Análise de Agrupamentos Hierárquicos (do inglês, *Hierarchical Cluster Analysis*)

HGO – *Heavy Gas Oil*

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês, *High-Performance Liquid Chromatography*)

HTSD – Cromatografia Gasosa de Alta Temperatura e Destilação Simulada (do inglês, *High Temperature Simulated Distillation*)

IN – *Insolubility Number*

InGaAs – *Indium Gallium Arsenide*

IQ – Instituto de Química da Unicamp

KNN – *K-Nearest Neighbor*

KNNM - Redes Neurais Kohonen (do inglês, *Kohonen Neural Network Mapping*)

Lib-SVM – *Library for Support Vector Machines*

Nomenclatura

LNLS – Laboratório Nacional Luz Síncrotron – Campinas – SP

LOPCA – Laboratório de Otimização, Projetos e Controle Avançado

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

MIR – Infravermelho Médio (do inglês, *Middle Infrared Spectroscopy*)

MSC – Espalhamento Multiplicativo de Sinal (do inglês, *Multiplicative Signal Correction*)

MSE – Erro Médio Quadrático (do inglês, *Mean Square Error*)

NBS – *National Bureau of Standards*

NIR – Infravermelho Próximo (do inglês, *Near Infrared Spectroscopy*)

NMR – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (do inglês, *Nuclear Magnetic Resonance*)

NTNU – *Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Universitet / Norwegian University of Science and Technology*

OPEP – Organização dos Países Exportadores de Petróleo

PCA – Análise por Componentes Principais (do inglês, *Principal Component Analysis*)

PCR – Regressão por Análise dos Componentes Principais (do inglês, *Principal Components Regression*)

PETROBRAS – Petróleo Brasileiro SA

PEV – Ponto de Ebulição Verdadeiro

PEVV – Ponto de Ebulição Verdadeiro Volumétrico

PF – Torre Pré Fracionadora (do inglês, *Pre-Flash Tower*)

PLS – Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (do inglês, *Partial Least Squares*)

Nomenclatura

PLS-DA – Regressão por Mínimos Quadrados Parciais – Análise Discriminatória (do inglês, *Partial Least Squares Discriminant Analysis*)

PVE – Parâmetro de Volatilidade e Energia

R^2 – Coeficiente de Determinação

RAT – Resíduo da Destilação Atmosférica

RBF – *Radial Basis Function*

RCI – Refluxo Circulante Intermediário

RCT – Refluxo Circulante Intermediário

RMSE – Raiz Quadrada da Média dos Quadrados dos Erros (do inglês, *Root Mean Square Error*)

RMSECV – Raiz Quadrada da Média dos Quadrados dos Erros da Validação Cruzada (do inglês, *Root Mean Square Error of Cross Validation*)

RMSEP – Raiz Quadrada da Média dos Quadrados dos erros de Previsão (do inglês, *Root Mean Square Error of Prediction*)

RV – Resíduo da Destilação a Vácuo

SARA – *Saturate, Aromatic, Resin and Asphaltenic*

SBN – *Solubility Blending Number*

SEM – Microscopia de Varredura Eletrônica (do inglês, *Scanning Eletronic Microscopy*)

SFC – Cromatografia em Fluido Supercrítico (do inglês, *Supercritical fluid chromatography*)

SIMCA – *Soft Independent Modelling of Class Analogy*

SIMDIS – Cromatografia Destilação Simulada (do inglês, *Simulated Distillation*)

SPD – *Short Path Distillation*

Nomenclatura

SRK – Soave-Redlich-Kwong

SVM – Vetor Máquina de Suporte (do inglês, *Support Vector Machines*)

SVR – Vetor Máquina de Suporte para Regressão (do inglês, *Support Vector Regression*)

TLC – Cromatografia em Camada Delgada (do inglês, *Thin-Layer Chromatography*)

TPH – *Total Petroleum Hydrocarbon*

UOP – *Universal Oil Products*

UV-VIS – Espectrometria de Absorção Molecular no Ultravioleta/Visível (do inglês, *Ultraviolet Spectroscopy and Visible Spectroscopy*)

VDU – Unidade de Destilação à Vácuo (do inglês, *Vacuum Distillation Unit*)

VL - Variável Latente

XRF – Fluorescência de Raios-X (do inglês, *X-Ray Fluorescence*)

XRS – Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (do inglês, *X-Ray Spectroscopy*)

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Valores sugeridos para o grau API por alguns órgãos regulamentadores e setores produtores de petróleo.....	13
Tabela 2.2a – Classificação dos petróleos em relação aos seus cortes e grau API.....	14
Tabela 2.2b – Especificação técnica do petróleo de alguns petróleos nacionais em relação ao <i>Brent</i> para critério de fixação de preço mínimo.....	14
Tabela 2.3. Classificação do petróleo de acordo com a correlação do grau API.....	15
Tabela 2.4 - Descrição do conjunto de amostras de petróleos utilizadas nos modelos quimiométricos.....	26
Tabela 2.5 – Amostras selecionadas com a aplicação do algoritmo de Kennard-Stone para calibração e validação.....	29
Tabela 3.1 – Descrição do conjunto de amostras de petróleos utilizadas nos modelos de calibração e de validação.....	65
Tabela 3.2 – Descrição dos conjuntos de amostras de petróleos utilizadas nos modelos.....	69
Tabela 3.3 – Descrição do conjunto de amostras de petróleos utilizadas no segundo grupo de teste.....	70
Tabela 3.4 – Reprodutibilidade dos métodos ASTM D 2892 e ASTM D 5236.....	71
Tabela 3.5 – Resultados obtidos pelos modelos LIBSVM em relação ao RMSEP de treinamento e de teste e os parâmetros C e v de otimização.....	78
Tabela 3.6 – Resultados obtidos na avaliação da qualidade pelo modelo LIBSVM para os dois conjuntos de validação externa e Test -F para comparação entre os valores experimentais e os previstos (nível de confiança de 95% - $F_{critico} = 3,43$).....	78

Lista de Tabelas

Tabela 3.7 – Resultados obtidos pelos modelos PLS em relação ao RMSEC, RMSECV, RMSEP, coeficiente de correlação (R^2) e variáveis latentes utilizadas (VL).....	80
Tabela 3.8 – Valores de F calculados com 95% de confiança, para os erros de previsão das propriedades Grau API e curva PEV, empregando o modelo LIBSVM e PLS.....	81
Tabela 4.1 – Propriedades dos petróleos utilizados para elaboração das misturas obtidas pela destilação (PEV).....	102
Tabela 4.2 – Composição em base volumétrica e mássica das misturas.....	105
Tabela 4.3a – Parâmetros de processo utilizados na simulação da Torre PF.....	105
Tabela 4.3b – Parâmetros de processo utilizados na simulação da Torre Estabilizadora de NL.....	105
Tabela 4.4 – Parâmetros de processo utilizados na simulação da Torre Atmosférica.....	108
Tabela 4.5 – Resultados obtidos para curva PEV pelos modelos v-SVR (LIBSVM).....	112
Tabela 4.6 – Resultados obtidos na Torre pré-fracionadora para o corte NL (ASTM D86-7b) do <i>blend</i> B para os dados do simulador (Petro-SIM) e do modelo (LIBSVM).....	115
Tabela 4.7 – Resultados obtidos na Torre Atmosférica para o corte NP (ASTM D86-7b) do <i>blend</i> B para os dados do simulador (Petro-SIM) e do modelo (LIBSVM).....	116
Tabela 4.8 – Resultados obtidos na Torre Atmosférica para o corte RCT (ASTM D86-7b) do <i>blend</i> B para os dados do simulador (Petro-SIM) e do modelo (LIBSVM).....	116
Tabela 4.9 – Resultados obtidos na Torre Atmosférica para o corte QI (ASTM D86-7b) do <i>blend</i> B para os dados do simulador (Petro-SIM) e do modelo (LIBSVM).....	117
Tabela 4.10 – Resultados obtidos na Torre Atmosférica para o corte DL (ASTM D86-7b) do <i>blend</i> B para os dados do simulador (Petro-SIM) e do modelo (LIBSVM).....	117

Lista de Tabelas

Tabela 4.11 – Resultados obtidos na Torre Atmosférica para o corte DP (ASTM D86-7b) do <i>blend</i> B para os dados do simulador (Petro-SIM) e do modelo (LIBSVM).....	118
Tabela 4.12 – Resultados obtidos na Torre Atmosférica para o corte RAT (ASTM D1160) do <i>blend</i> B para os dados do simulador (Petro-SIM) e do modelo (LIBSVM).....	118
Tabela 4.13 – Resultados obtidos referentes aos rendimentos (vazões), temperaturas e grau API nas Torres Pré-Fracionadora e Torre Atmosférica pelo petróleo do <i>blend</i> B pelo simulador (Petro-SIM) e pelo modelo (LIBSVM).....	120
Tabela 5.1 Características dos petróleos importados.....	140
Tabela 5.2 Características dos petróleos nacionais (SARA) e grau API.....	140
Tabela 5.3 – Valores Calculados para o Índice de Instabilidade Coloidal (<i>CII</i>).....	148
Tabela 5.4 – Composição do primeiro grupo de petróleos.....	158
Tabela 5.5 – Composição do segundo grupo de petróleos.....	158
Tabela 5.6 – Respostas obtidas com a aplicação do Modelo de Primeira Ordem de Resposta Inversa para as amostras E, F, H, P9, P10, P12 e P13.....	159
Tabela 5.7 – Respostas obtidas com a aplicação do Modelo de Primeira Ordem nos dados das amostras D, E, F, P9, P1, P2, P3, P6, P7 e P8.....	162
Tabela 5.8 – Respostas obtidas com a aplicação do Modelo de Segunda Ordem nos dados das amostras D, E, F, P1, P3, P7 e P8.....	162
Tabela 6.1 – Composição e propriedades dos petróleos da costa oeste africana.....	183
Tabela 6.2 – Composição e propriedades dos petróleos brasileiros.....	183
Tabela 6.3 – Misturas de Petróleos utilizadas para avaliação do fenômeno de agregação...	184
Tabela 6.4 – Conjunto de dados para avaliação dos fenômenos de agregação dos asfaltenos e precipitação.....	184

Lista de Tabelas

Tabela 6.5 – Resultados obtidos para o primeiro conjunto de amostras analisadas através da técnica de varredura óptica (Turbiscan).....	186
Tabela 6.6 – Resultados obtidos para o segundo conjunto de amostras analisadas através da técnica de varredura óptica (Turbiscan).....	190
Tabela 7.1- Petróleos utilizados para compor o <i>blend</i> e suas características relacionadas aos parâmetros de instabilidade coloidal e de classificação.....	207
Tabela 7.2 – Resultados obtidos para o corte <275°C (ASTM D86)	210
Tabela 7.3 – Resultados obtidos para o corte 275 – 281°C (ASTM D86)	211
Tabela 7.4 – Resultados obtidos para o corte 281 – 400°C (destilação ASTM D86).....	211
Tabela 7.5 – Resultados obtidos para o corte > 400°C (destilação simulada) ASTM D 6352.....	213
Tabela 7.6 – Caracterização físico-química dos cortes.....	214
Tabela 7.7 – Resultados obtidos do processo de varredura ótica para as amostras com e sem aditivo.....	218
Tabela 7.8 – Resultados obtidos para a caracterização dos cortes obtidos pelo método de ensaio padrão para destilação de petróleo (ASTM D2892).....	222
Tabela 7.9 – Resultados obtidos pelo simulador para as correntes dos cortes (ASTM D86).....	224

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Fluxograma ilustrando as inter-relações entre capítulos da tese.....	7
Figura 2.1a – Celas apropriadas para irradiação das amostras.....	27
Figura 2.1b – Espectrômetro EDXRF utilizado na coleta dos espectros de petróleo.....	28
Figura 2.2 – Sobreposição dos espectros pré-processados das amostras de petróleo por EDXRF.....	30
Figura 2.3a – Gráfico de <i>Loadings</i> da CP1 versus CP2 das amostras de petróleos.....	31
Figura 2.3b – Gráficos de <i>Loadings</i> dos 2 primeiros componentes principais para o modelo construído, mostrando as variâncias explicadas em cada uma das componentes principais...	32
Figura 2.4 – Gráfico de <i>Scores</i> dos 2 primeiros componentes principais para o modelo construído, mostrando as variâncias explicadas em cada uma das componentes principais...	33
Figura 2.5 – Dendograma resultante da HCA para as 13 amostras de petróleo analisados na calibração.....	34
Figura 2.6 – Gráfico de Q (Residual) versus T^2 do modelo da Classe 1 (Petróleos Leves) construído com dois componentes principais.....	36
Figura 2.7 – Gráfico de Q (Residual) versus T^2 do modelo da Classe 2 (Petróleos Médios) construído com três componentes principais.....	36
Figura 2.8 – Gráfico representativo da análise SIMCA em relação à classificação das amostras de calibração e de validação das classes mais próximas.....	37
Figura 3.1 – Arquitetura do Vetor Máquina de Suporte. Entradas $x = [x_1, x_2, \dots, x_n]$. A função $f(x)$ é a decisão final entre uma combinação linear fundamentada no algoritmo kernel (não linear), saída b (bias), com vetores de suporte $[y_1\alpha_1, y_2\alpha_2 \dots y_N\alpha_N, I]$. Adaptado de Li <i>et al.</i> , (2009).....	54

Lista de Figuras

Figura 3.2 – Ciclo evolucionário aplicado no algoritmo genético.....	57
Figura 3.3 – Arquitetura proposta com aplicação de algoritmo genético para otimizar os parâmetros C e v usados no Vetor Máquina de Suporte. Adaptado de Huang e Wang (2006).....	59
Figura 3.4 – Sobreposição dos espectros das amostras de petróleo por EDXRF.....	68
Figura 3.5 – Espectros do conjunto de amostras de petróleo utilizadas na calibração após o pré-processamento.....	68
Figura 3.6 – Comparação entre os resultados obtidos pelos modelos LIBSVM e os valores experimentais para o Grau API para a matriz de treinamento e a matriz de validação.....	71
Figura 3.7 – Comparação entre os resultados obtidos pelos modelos LIBSVM e os valores experimentais para os percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 122 °C).....	72
Figura 3.8 – Comparação entre os resultados obtidos pelos modelos LIBSVM e os valores experimentais para os percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 162 °C).....	72
Figura 3.9 – Comparação entre os resultados obtidos pelos modelos LIBSVM e os valores experimentais para os percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 212 °C).....	73
Figura 3.10 – Comparação entre os resultados obtidos pelos modelos LIBSVM e os valores experimentais para os percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 237 °C).....	73
Figura 3.11 – Comparação entre os resultados obtidos pelos modelos LIBSVM e os valores experimentais para os percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 262 °C).....	74

Lista de Figuras

Figura 3.12 – Comparação entre os resultados obtidos pelos modelos LIBSVM e os valores experimentais para os percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 337 °C).....	74
Figura 3.13 – Comparação entre os resultados obtidos pelos modelos LIBSVM e os valores experimentais para os percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 375 °C).....	75
Figura 3.14 – Comparação entre os resultados obtidos pelos modelos LIBSVM e os valores experimentais para os percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 425 °C).....	75
Figura 3.15 – Comparação entre os resultados obtidos pelos modelos LIBSVM e os valores experimentais para os percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 475 °C).....	76
Figura 3.16 – Comparação entre os resultados obtidos pelos modelos LIBSVM e os valores experimentais para os percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 575 °C).....	76
Figura 3.17 – Comparação entre os resultados da curva PEV (experimental) com os resultados obtidos pelo simulador <i>Petro-SIM</i> ® e dos obtidos a partir do modelo LIBSVM para amostra 1.....	82
Figura 3.18 – Comparação entre os resultados da curva PEV (experimental) com os resultados obtidos pelo simulador <i>Petro-SIM</i> ® e dos obtidos a partir do modelo LIBSVM para amostra 2.....	83
Figura 3.19 – Comparação entre os resultados da curva PEV (experimental) com os resultados obtidos pelo simulador <i>Petro-SIM</i> ® e dos obtidos a partir do modelo LIBSVM para amostra 5.....	83
Figura 3.20 – Comparação entre os resultados da curva PEV (experimental) com os resultados obtidos pelo simulador <i>Petro-SIM</i> ® e dos obtidos a partir do modelo LIBSVM para amostra 3.....	85

Lista de Figuras

Figura 3.21 – Comparação entre os resultados da curva PEV (experimental) com os resultados obtidos pelo simulador <i>Petro-SIM</i> ® e dos obtidos a partir do modelo LIBSVM para amostra 7.....	85
Figura 3.22 – Comparação entre os resultados da curva PEV (experimental) com os resultados obtidos pelo simulador <i>Petro-SIM</i> ® e dos obtidos a partir do modelo LIBSVM para amostra 12.....	86
Figura 4.1a – Fluxograma Simplificado de uma PF.....	106
Figura 4.1b – Fluxograma Simplificado da Torre Estabilizadora de NL.....	107
Figura 4.2 – Fluxograma Simplificado de uma Torre de Destilação Atmosférica.....	109
Figura 4.3 – Curvas PEV para o <i>blend</i> A, obtidas pelo simulador <i>Petro-SIM</i> ® e pelo modelo LIBSVM.....	113
Figura 4.4 – Curvas PEV para o <i>blend</i> B, obtidas pelo simulador <i>Petro-SIM</i> ® e pelo modelo LIBSVM.....	114
Figura 4.5 – Curvas PEV para o <i>blend</i> C, obtidas pelo simulador <i>Petro-SIM</i> ® e pelo modelo LIBSVM.....	114
Figura 4.6 – Gráfico comparativo do grau API dos cortes.....	121
Figura 4.7 – Gráfico comparativo das vazões mássicas dos cortes.....	121
Figura 5.1 - (A) Perfil da Energia Potencial – Modelo Harmônico, (B) Perfil da Energia Potencial – Modelo Anarmônico (BUENO, 2004).....	134
Figura 5. 2 – Espectrômetro FT-NIR (<i>InfraSpec</i> NR800), banho para manter a temperatura da célula a 40°C e célula de fluxo com a manta.....	141
Figura 5.3 – Célula de Fluxo, feixes de fibras ópticas e sistema de pressurização com Nitrogênio.....	142

Lista de Figuras

Figura 5.4 – Espectros NIR para estudo do fenômeno de agregação dos asfaltenos coletados durante um período de 25 minutos.....	143
Figura 5.5 – Imagem do depósito de asfaltenos obtido a partir da agregação com n-heptano. A amostra à esquerda refere-se aos agregados asfáltênicos do petróleo H e a amostra à direita corresponde aos agregados asfáltênicos do petróleo D.....	145
Figura 5.6 – Microscópio Eletrônico de Varredura do Instituto de Química da Unicamp utilizado nas análises dos particulados.....	145
Figura 5.6a – Micrografia eletrônica de varredura dos agregados asfáltênicos da amostra H (aumento de 350X).....	149
Figura 5.6b – Espectros mostrando os elementos químicos detectados na amostra H, por microanálise de raios-X, considerando 120 s de contagem.....	150
Figura 5.7a – Micrografia eletrônica de varredura dos agregados asfáltênicos da amostra H (aumento de 500X).....	150
Figura 5.7b – Espectros mostrando os elementos químicos detectados na amostra H, por microanálise de raios-X, considerando 120 s de contagem.....	151
Figura 5.8a – Micrografia eletrônica de varredura dos agregados asfáltênicos da amostra D (aumento de 400X).....	152
Figura 5.8b – Espectros mostrando os elementos químicos detectados na amostra D, por microanálise de raios-X, considerando 120 s de contagem	153
Figura 5.9a – Micrografia eletrônica de varredura dos agregados asfáltênicos da amostra B (aumento de 1300X).....	154
Figura 5.9b – Espectros mostrando os elementos químicos detectados na amostra B, por microanálise de raios-X, considerando 120 s de contagem.....	155
Figura 5.10a – Micrografia eletrônica de varredura dos agregados asfáltênicos da amostra B (aumento de 2300X).....	155

Lista de Figuras

Figura 5.10b – Espectros mostrando os elementos químicos detectados na amostra B, por microanálise de raios-X, considerando 120 seg de contagem.....	156
Figura 5.11a – Micrografia eletrônica de varredura dos agregados asfálticos da amostra G (aumento de 200X).....	156
Figura 5.11b – Espectros mostrando os elementos químicos detectados na amostra G, por microanálise de raios-X, considerando 120 seg de contagem	157
Figura 5.12 – Modelos dinâmicos desenvolvidos para avaliar a cinética de agregação dos asfaltenos da amostra H.....	160
Figura 5.13 – Modelos dinâmicos desenvolvidos para avaliar a cinética de agregação dos asfaltenos da amostra P9.....	161
Figura 5.14 – Modelos dinâmicos desenvolvidos para avaliar a cinética de agregação dos asfaltenos da amostra P12.....	161
Figura 5.15 – Modelos dinâmicos desenvolvidos para avaliar a cinética de agregação dos asfaltenos da amostra D.....	163
Figura 5.16 – Modelos dinâmicos desenvolvidos para avaliar a cinética de agregação dos asfaltenos da amostra P1.....	164
Figura 5.17 – Modelos dinâmicos desenvolvidos para avaliar a cinética de agregação dos asfaltenos da amostra P6.....	164
Figura 6.1 – (a) Visualização do fenômeno de transporte do fóton em relação ao meio analisado, (b) Ilustração do conceito do Turbiscan® (Modificada do manual do equipamento modelo Turbiscan MA2000 Heavy Fuel).....	182
Figura 6.2 – Equipamento Turbiscan Heavy Fuel MA 2000.....	185
Figura 6.3 – Gráfico das varreduras (<i>scan</i>) da amostra H.....	186

Lista de Figuras

Figura 6.4 – Gráfico de sedimentação e clarificação em função do tempo, referente à cinética de floculação dos asfaltenos da amostra H.....	187
Figura 6.5 – Gráfico do Delta T (%) e do Delta BS (%) para cada amostra do primeiro conjunto de dados.....	188
Figura 6.6 – Gráfico das varreduras (<i>scan</i>) da amostra G.....	189
Figura 6.7 – Gráfico de sedimentação e clarificação em função do tempo referente à cinética de floculação dos asfaltenos da amostra G.....	190
Figura 6.8 – Gráfico do Delta T (%) e do Delta BS (%) para cada amostra do segundo conjunto de dados.....	191
Figura 7.1 – Etapas envolvendo o craqueamento térmico da tetralina, com liberação de prótons. Adaptado de Mushrush e Stalick (1998).....	200
Figura 7.2 – Gráfico da cinética de floculação dos asfaltenos das amostras referentes ao corte > 400°C.....	210
Figura 7.3 – Gráfico da cinética de precipitação dos asfaltenos e particulados das amostras referentes ao corte > 400°C.....	217
Figura 7.4 – Depósito formado após 30 minutos a 450°C na amostra contendo tetralina.....	219
Figura 7.5 – Depósito formado após 30 minutos a 450°C na amostra sem aditivo.....	220
Figura 7.6 – Depósito formado após 30 minutos a 450°C na amostra com aditivo comercial.....	221
Figura 7.7 – Gráfico da correlação entre os dados calculados pelo simulador (Petro-SIM®) e dos obtidos pela ASTM D2892.....	223
Figura 7.8 – Gráfico da correlação entre os dados calculados pelo simulador (Petro-SIM®) e dos obtidos pela ASTM D86.....	224

Lista de Figuras

Figura A1. Gráfico da correlação entre os valores previstos e os valores experimentais para a determinação do Grau API.....	239
Figura A2. Gráfico da correlação entre os valores previstos e os valores experimentais para a determinação dos percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 122 °C).....	239
Figura A3. Gráfico da correlação entre os valores previstos e os valores experimentais para a determinação dos percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 162 °C).....	239
Figura A4. Gráfico da correlação entre os valores previstos e os valores experimentais para a determinação dos percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 212 °C).....	240
Figura A5. Gráfico da correlação entre os valores previstos e os valores experimentais para a determinação dos percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 237 °C).....	240
Figura A6. Gráfico da correlação entre os valores previstos e os valores experimentais para a determinação dos percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 262 °C).....	240
Figura A7. Gráfico da correlação entre os valores previstos e os valores experimentais para a determinação dos percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 287 °C).....	241
Figura A8. Gráfico da correlação entre os valores previstos e os valores experimentais para a determinação dos percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 337 °C).....	241
Figura A9. Gráfico da correlação entre os valores previstos e os valores experimentais para a determinação dos percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 375 °C).....	241

Lista de Figuras

Figura A10. Gráfico da correlação entre os valores previstos e os valores experimentais para a determinação dos percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 425 °C).....242

Figura A11. Gráfico da correlação entre os valores previstos e os valores experimentais para a determinação dos percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 475 °C).....242

Figura A12. Gráfico da correlação entre os valores previstos e os valores experimentais para a determinação dos percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 575 °C).....242

CAPÍTULO 1

Introdução e Objetivos

1. Introdução

O petróleo é uma mistura complexa de ocorrência natural formada por diversos componentes orgânicos e inorgânicos; entre os compostos orgânicos, encontram-se principalmente hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos. As propriedades físicas e termodinâmicas e o comportamento de uma mistura desse tipo dependem principalmente de seus constituintes, das quantidades relativas desses constituintes e das condições termodinâmicas nas quais ela se encontra.

A caracterização adequada dos constituintes de petróleo é uma informação indispensável para garantir o processamento adequado nas refinarias. Destacam-se nesta caracterização o fracionamento do petróleo/análise de seus cortes (PEV) e a determinação do grau API, que são fundamentais nas simulações de processo possibilitando cálculos dos rendimentos dos destilados. Outro aspecto importante está relacionado aos parâmetros de estabilidade do petróleo em relação à precipitação dos asfaltenos; o conhecimento desta propriedade permite avaliar o comportamento de misturas de petróleos de características distintas, prevenindo aumentar a confiabilidade nas formulações destas misturas.

As refinarias de petróleo estão se tornando cada vez mais complexas e integradas devido ao fato da necessidade de atender às questões ambientais (principalmente, a redução do teor de enxofre nos destilados), como também nos aspectos do processamento de petróleos com características cada vez mais distintas. Desta forma, crescem as oportunidades no desenvolvimento de modelos mais adequados para a previsão em tempo real das características das misturas de petróleos que serão processados neste novo cenário. Um fator limitante está na caracterização destas misturas que vão compor as informações que são alimentadas nos simuladores de processo comerciais.

Outro aspecto importante a ser abordado está relacionado ao processamento de petróleos contendo frações cada vez mais pesadas ($<$ grau API) misturadas com petróleos leves ($>$ grau API). Os petróleos pesados podem fazer parte de misturas que ultrapassam o limite de estabilidade favorecendo a precipitação dos asfaltenos. Os asfaltenos são macromoléculas aromáticas dispersas nos óleos pelas resinas e são mantidos no petróleo num balanço delicado, sendo facilmente perturbado pela adição de saturados ou pela remoção das resinas ou de aromáticos. Ao serem elaboradas as misturas de petróleos com composições

distintas, as concentrações globais destes tipos de moléculas são alteradas, e considerando que os asfaltenos e as resinas estão associados e seu comportamento de fase é fundamentado na solubilidade e na relação entre aromáticos e saturados, vê-se a importância de se conhecer a estabilidade do petróleo em relação à possibilidade da precipitação dos asfaltenos, antecipando a formação de misturas instáveis.

Estudos evoluíram em busca do entendimento científico dos fenômenos a partir das características e comportamentos interfaciais e coloidais das moléculas de asfaltenos na presença de outras moléculas em óleo. Dos resultados obtidos, concluiu-se a possibilidade da deposição de asfaltenos ocorrer por meio da formação de agregados de tamanho crescente, confirmada pelas medidas de tensão interfacial e viscosidade. O caráter anfifílico dos asfaltenos é importante na estabilização de emulsões de óleo e água, gerando implicações tanto na produção de petróleo quanto nas operações de separação na superfície. A adsorção dos asfaltenos sobre superfícies sólidas provoca possíveis alterações na molhabilidade da rocha produtora, com consequências adversas na produção em reservatórios com petróleos asfálticos.

1.1 Objetivos

O objetivo geral desta tese é apresentar um estudo detalhado para a caracterização de petróleo, tanto no âmbito do desenvolvimento de modelos que utilizam algoritmos capazes de tratar dados não-lineares gerados pela técnica EERX (Espectrometria de Espalhamento de Raios-X). E desenvolver metodologias para a caracterização da cinética de agregação dos asfaltenos para prever instabilidade de petróleos em relação à precipitação dos asfaltenos. Dentre os objetivos específicos, destacam-se:

- Aplicação de algoritmos quimiométricos, para classificação das amostras de petróleo com o propósito de que os dados espectrais XRS (*X-Ray Spectroscopy*) encontrem estruturas de agrupamento.
- Desenvolver modelos com a aplicação do algoritmo SVM (*Support Vector Machines*) e o módulo de regressão ν -SVR (*ν -Support Vector Regression*) a partir dos espectros de XRS, com o objetivo de se realizar a previsão de duas propriedades essenciais para

caracterização de petróleo: a densidade (através do grau API) e a curva PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro);

- Aplicação de modelos fundamentados no algoritmo mínimos quadrados parciais de regressão, conhecidos como PLS (*Partial Least Squares*), com o objetivo de se obter a densidade (grau API) e a curva de destilação (PEV);
- Avaliação das potencialidades dos modelos desenvolvidos para previsão do grau API e da curva PEV em simuladores comerciais de processo (Petro-SIM®), com o objetivo de se avaliar a aderência destes modelos em relação aos dados de referência;
- Aplicação da espectroscopia NIR (*Near-Infrared spectroscopy*) e técnicas de calibração multivariada como técnica para estudo do fenômeno de agregação dos asfaltenos, aplicando modelos dinâmicos de primeira e de segunda ordem, com o objetivo de compreender a influência de particulados no fenômeno de agregação dos asfaltenos.
- Aplicação da técnica de espectrofotometria de varredura ótica através de modelos de refletância difusa, com o objetivo de se caracterizar de forma rápida a instabilidade entre amostras de petróleos provocadas pelas características distintas de suas composições.
- Estudar a influência da agregação e precipitação dos asfaltenos de um *blend* de petróleos na aplicação do Simulador de Processo (Petro-SIM®) e dos dados obtidos na análise da curva PEV e do uso de um solvente doador de prótons (Tetralina) na avaliação da influência química na composição do corte > 400°C.

1.2 Organização da Tese

O Capítulo 2 apresenta o emprego de algoritmos quimiométricos para a classificação de amostras de petróleo utilizando dados espectrais de EERX visando encontrar a sua estrutura de agrupamento em relação à região produtora.

O Capítulo 3 apresenta a importância em se ter modelos capazes de prever duas propriedades essenciais para caracterização de petróleo: a densidade (grau API) e a curva de destilação (PEV). Uma revisão bibliográfica em relação às técnicas envolvidas para atingir este propósito também é apresentada. Discute-se em tópicos os algoritmos aplicados, bem como, a sua aplicação em simuladores de processo, com o intuito de avaliar a aplicação dos modelos desenvolvidos.

O Capítulo 4 é responsável por apresentar a ferramenta computacional do simulador comercial Petro-SIM®, utilizando-se da modelagem obtida no capítulo anterior com o intuito de aplicar em blends de petróleos e simular os rendimentos em uma unidade fracionadora.

No Capítulo 5, apresenta-se a importância do estudo dos fenômenos associados a agregação dos asfaltenos e os aspectos relacionados ao processamento de petróleos nas refinarias. Serão abordadas duas linhas de pesquisas utilizando as informações obtidas por NIR e a aplicação de modelos matemáticos, com o intuito de conhecer a dinâmica da agregação dos asfaltenos.

No Capítulo 6, é apresentada a técnica de varredura ótica no estudo cinético de agregação dos asfaltenos, com o objetivo de se conhecer a estabilidade de *blends* de petróleo e possíveis fenômenos associados a estas misturas.

Os procedimentos propostos são, então, no Capítulo 7, aplicados aos problemas de otimização, que remete a obtenção dos dados iniciais de entrada (curva PEV e do grau API) em amostras de petróleos contendo características distintas, como também a análise da influência do fenômeno de agregação nestas propriedades.

Por fim, o Capítulo 8 apresenta as conclusões deste trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

O fluxograma da Figura 1 ilustra de que forma a tese está organizada, com as inter-relações entre capítulos.

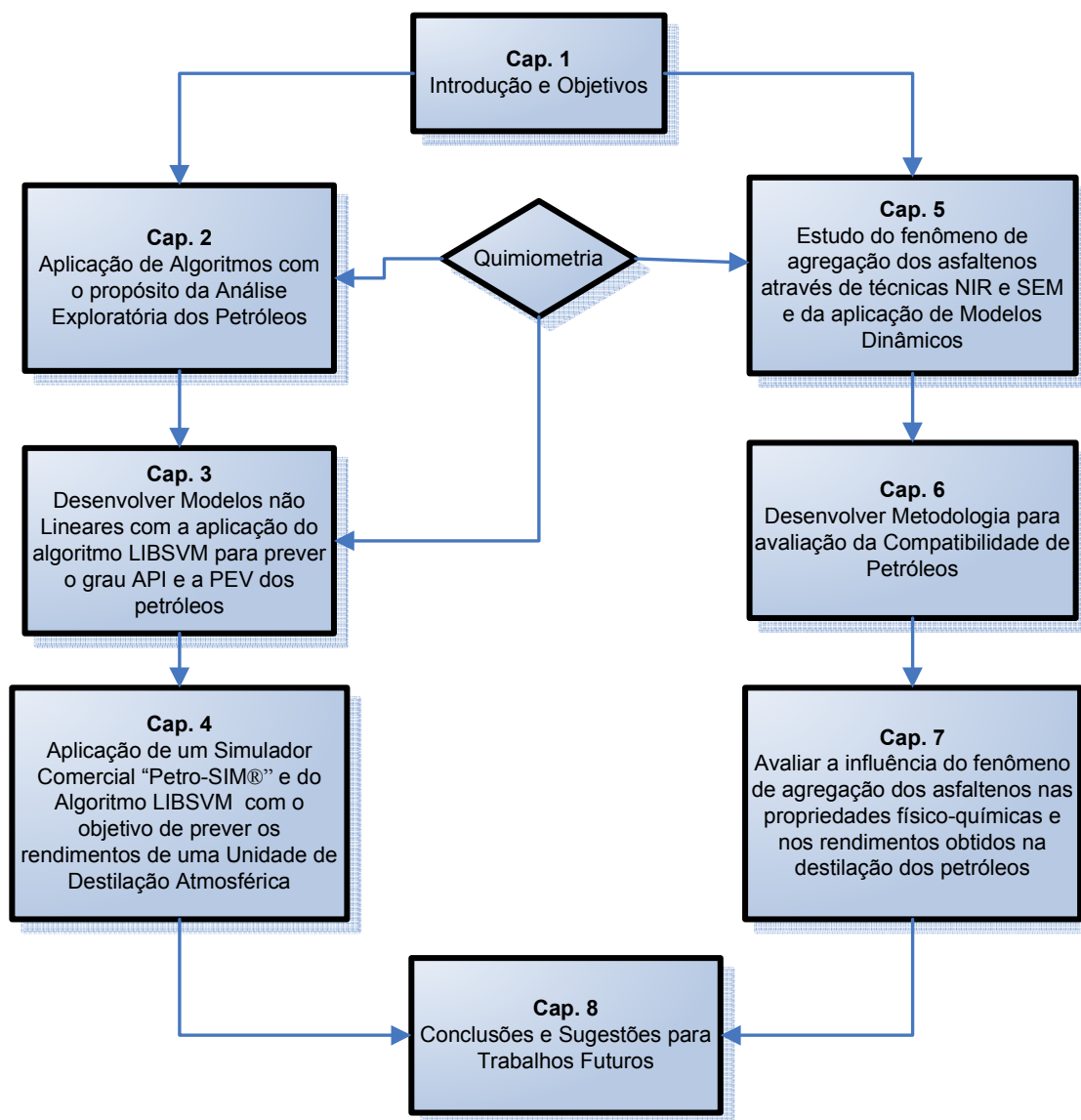


Figura 1.1 Fluxograma ilustrando as inter-relações entre capítulos da tese.

1.3 Contribuições da Tese

Dentre as contribuições desta Tese, destacam-se:

- Desenvolvimento de uma nova ferramenta analítica para caracterização de amostras de petróleo e de seus *blends*, para serem utilizados em simuladores de processo.
- Avaliação do impacto destes parâmetros e estratégias operacionais no desempenho de uma Unidade de Destilação Atmosférica.
- Avaliação do impacto do fenômeno de agregação dos asfaltenos na estabilidade dos *blends* de petróleos com características distintas, em relação aos parâmetros de estabilidade coloidal. Estudar a eficácia da aplicação de solvente doador de prótons nas reações de inibição deste fenômeno.

CAPÍTULO 2

*Aplicação de algoritmos quimiométricos para
classificação de amostras de petróleo através dos
dados espectrais obtidos por XRS*

2.1 Introdução

Devido à complexidade da composição do petróleo, ele é agrupado em classes, de acordo com a semelhança entre suas composições e propriedades, permitindo através deste conhecimento estabelecer o refino mais adequado e qualidade dos produtos obtidos.

Existem basicamente dois tipos de classificação para os petróleos. A primeira, fundamentada na composição e propriedades físico-químicas (grau API, curva de destilação, massa molar, etc), voltada para as áreas de produção e refino. A segunda proposta para análise geológica, que dão ênfase à composição, que são voltadas para a origem e evolução do petróleo.

Dentre as classificações de caráter geológico, uma das mais usadas é a proposta por Tissot & Welt (1978) que classifica o petróleo em seis tipos: parafínicos, parafínicos-naftênicos, naftênicos, aromáticos intermediários, aromático-asfálticos e aromático-naftênicos. A composição de cada tipo reflete a origem, o grau de evolução térmica e os processos de alteração a que o petróleo foi submetido. Os óleos também são comumente chamados de leves ou pesados, dependendo de suas densidades e composições (TISSOT e WELT, 1984).

Devido à característica predominante dos hidrocarbonetos no petróleo, os óleos são classificados em função da presença majoritária destes grupos na composição. Assim um óleo de base parafínica é constituído, principalmente, de grupos parafínicos. Na literatura, utilizam-se duas escalas usuais, conhecidas por grau API e o fator de caracterização de Watson (K_w), que descreve a parafinicidade do petróleo. Óleos com valores inferiores a 10 para este parâmetro indicam que são de base aromática e óleos com valores até 15 são considerados parafínicos (SPEIGHT, 2001).

Os hidrocarbonos saturados são considerados entre os componentes do petróleo o mais importante em função de seu valor no refino, devido ao maior rendimento de produtos leves (naftas e gasolinas). A principal exceção são os petróleos degradados, que podem ter perdido parcialmente ou completamente este componente em sua composição, e ainda, alguns óleos imaturos ricos em constituintes pesados e naftênicos aromáticos que pertencem o segundo grupo mais importante dos constituintes do petróleo (TISSOT e WELT, 1984).

Na caracterização do petróleo outros constituintes que merecem destaque são os asfaltenos e as resinas. As resinas são constituídas de moléculas aromáticas polares que podem conter hetroátomos em sua estrutura e são definidas como compostos solúveis em alcanos leves. Já os asfaltenos pertencem ao grupo de moléculas polares, assim como as resinas, mas de elevado peso molar (500 – 1500 g/gmol). Estas moléculas podem conter hetroátomos como oxigênio, enxofre e nitrogênio e metais como níquel, vanádio e ferro. Usualmente os solventes usados para promover a sua precipitação são os alcanos leves (n-heptano) e os aromáticos (tolueno) favorecem a sua dissolução (COUTINHO, 2005).

A composição do petróleo bruto por ser extremamente complexa sofre variações ao longo do tempo, mesmo para amostras retiradas a partir de um único poço. Frequentemente a sua composição é apenas representada em termos gerais (hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, nitrogênio, enxofre heterociclicos, e concentrações muito baixas de alcenos e oxigênio (NICODEM *et al.*, 1997).

A caracterização da carga voltada para a produção e refino do petróleo é importante, pois fornece informações aos programas de simulação de colunas de destilação de petróleo sendo uma das etapas mais importantes nestes processos. São obtidos dados sobre o rendimento dos destilados (nafta, querosene, diesel e resíduo) e possibilita-se a adequação das condições de processo ao petróleo que será processado.

Os melhores parâmetros utilizados para prever outras propriedades através de correlações são: PEV, teor de enxofre e o grau API. A maior dificuldade em se utilizar correlações para caracterizações se dá para frações pesadas, para as quais o ponto de ebulição não pode ser obtido experimentalmente. Para estes casos, os valores de viscosidade e densidade podem ser utilizados (RIAZI e ALADWANI, 2005).

O grau API é um padrão para expressar a massa específica do óleo em relação à água: quanto mais elevada a densidade do óleo, mais baixo será seu grau API. Os petróleos considerados pesados possuem geralmente grau API menor que 19 e viscosidade maior que 20cP (SALAGER, 1986).

De acordo com diversas instituições ligadas à indústria de petróleo, listadas na Tabela 2.1, existem diferentes classificações de óleos crus em relação ao grau API (MOTHÉ e S.JUNIOR, 2007).

Tabela 2.1 – Valores sugeridos para o grau API por alguns órgãos regulamentadores e setores produtores de petróleos.

<i>Órgãos e Setores Produtores</i>	<i>Petróleo</i>	<i>Petróleo</i>	<i>Petróleo</i>	<i>Petróleo</i>
	<i>Leve</i>	<i>Médio</i>	<i>Pesado</i>	<i>Ultrapesado</i>
Grau API				
Alberta Government/Canadá	≥ 34	25 – 34	10 – 25	≤ 10
U.S. Department of Energy/ EUA	$\geq 35,1$	25 – 35,1	10 – 25	≤ 10
OPEP	≥ 32	26 – 32	10,5 – 26	$\leq 10,5$
PETROBRAS <i>offshore</i>	≥ 32	19 – 32	14 – 19	≤ 14
PETROBRAS <i>onshore</i>	≥ 32	18 – 32	13 – 18	≤ 13
ANP/Brasil	$\geq 31,1$	22,3 – 31,1	12 – 22,3	≤ 12

Grau API: escala hidrométrica idealizada pelo API juntamente com o NBS e utilizada para medir a densidade relativa de líquidos

A ANP estabelece critérios para fixação do preço mínimo do barril calculado em relação às características do petróleo mistura, denominado *blent*. As frações de destilados leves, de destilados médios e de resíduos pesados obtidas do petróleo nacional de cada campo e do petróleo Brent, são estabelecidas com base na análise da PEV, em função do seu grau API e dos seus pontos de corte, segundo a Tabela 2.2a.

Na Tabela 2.2b, são apresentados alguns tipos de petróleos nacionais, que foram classificados seguindo os critérios estabelecidos pela Portaria N° 206 de agosto de 2000 da ANP.

Tabela 2.2a – Classificação dos petróleos em relação aos seus cortes e grau API.

<i>Grau API</i>	<i>Fração de Destilados Leves</i>	<i>Fração de Destilados Leves</i>	<i>Fração de Destilados Leves</i>
< 27	Até 290°C	290°C a 380°C	> 380°C
≥ 27 e < 36	Até 270°C	270°C a 450°C	> 450°C
≥ 36	Até 210°C	210°C a 500°C	> 500°C

Tabela 2.2b – Especificação técnica do petróleo de alguns petróleos nacionais em relação ao Brent para critério de fixação de preço mínimo.

<i>Petróleos</i>	<i>Enxofre (% massa)</i>	<i>Fração de Destilados Leves</i>	<i>Fração de Destilados Médios</i>	<i>Fração de Resíduos Pesados</i>	<i>Grau API</i>
Brent BFOE*	0,35	≤210°C 39,20%	210°C a 500°C 44,90%	>500°C 15,90%	38,9
Albacora	0,44	≤270°C 31,88%	270°C a 450°C 28,46%	>500°C 39,66%	28,3
Barracuda**	0,52	≤290°C 30,30%	290°C a 380°C 14,57%	>380°C 55,13%	25,0
Condensado Merluza	0,04	≤210°C 79,13%	210°C a 500°C 20,37%	>500°C 0,50%	58,8
Espadarte	0,67	≤270°C 23,32%	270°C a 450°C 13,95%	>450°C 62,73%	18,6
Marlim**	0,78	≤290°C 24,84%	290°C a 380°C 11,85%	>380°C 63,31%	19,2
Roncador	0,51	≤270°C 38,77%	270°C a 450°C 29,77%	>450°C 31,47%	30,0
Espírito Santo	0,21	≤270°C 32,35%	270°C a 450°C 28,78%	>450°C 38,87%	27,7

* Brent BFOE – Referência para 2/3 do mercado internacional e sua cotação é determinada pelo menor preço de um dos seguintes petróleos:

Brent Blend (38,1 °API e 0,25% S);

Forties (42,1 °API e 0,25% S);

Oseberg (38,4 °API e 0,23% S);

Ekofisk (37,8 °API e 0,25% S)

* Composição: 74,5% Barracuda + 25,50% Caratinga

** Composição: 1,05% Marlim Leste + 4,80% Marlim Sul + Marlim 87,31%

Speight (2001) detalha a importância do conhecimento das propriedades físico-químicas dos petróleos para estabelecer as correlações entre estas propriedades (curva de destilação, grau API, viscosidade, resíduo de carbono, entre outras) e a classificação entre as frações e a composição (Tabela 2.3) (SPEIGHT, 2001).

Tabela 2.3. Classificação do petróleo de acordo com a correlação do grau API.

<i>Corte (250 – 270°C)</i>		<i>Corte (275 – 300°C)</i>		
<i>Grau API</i>	<i>Tipo</i>	<i>Grau API</i>	<i>Tipo</i>	<i>Classificação</i>
>40,0	Parafínico	>30,0	Parafínico	Parafínico
>40,0	Parafínico	20,1 – 29,9	Intermediário	Parafínico - Intermediário
33,1 – 39,9	Intermediário	>30,0	Parafínico	Intermediário - Parafínico
33,1 – 39,9	Intermediário	20,1 – 29,9	Intermediário	Intermediário
33,1 – 39,9	Intermediário	<20,0	Naftaleno	Intermediário - Naftaleno
<33,0	Naftaleno	20,1 – 29,9	Intermediário	Naftaleno - Intermediário
<33,0	Naftaleno	<20,0	Naftaleno	Naftaleno
>44,0	Parafínico	<20,0	Naftaleno	Parafínico - Naftaleno
33,0	Naftaleno	>30,0	Parafínico	Naftaleno - Parafínico

Outro parâmetro amplamente utilizado para caracterização é o Fator de Caracterização K_{UOP} desenvolvido pela UOP, que é utilizado na indústria petrolífera para estimar os grupos de compostos predominantes no petróleo. O cálculo deste fator está normalizado no método UOP 375. Para a obtenção deste fator, determina-se o grau API, a curva de destilação ou a viscosidade do petróleo. Estes valores são utilizados em gráficos específicos para se obter o fator de caracterização correspondente (UOP, 1986).

A principal dificuldade da aplicação desta classificação está associada aos petróleos pesados que possuem o mesmo valor para classificação (grau API), mas com composições moleculares distintas. Esta informação é valiosa principalmente para unidades de conversão secundária, por exemplo, nas Unidades de Craqueamento Térmico (YANG e WANG, 1999).

Wang *et al.* (2010) descreveram que não existe uma abordagem única para a caracterização das frações contidas no petróleo capaz de identificar todas as classes, principalmente para petróleos pesados. As técnicas espectroscópicas como o MIR (*Middle Infrared Spectroscopy*), UV-VIS (*Ultraviolet and Visible Spectroscopy*), XRF (*X-Ray Fluorescence*) revelaram-se úteis para fins de investigação específicos, mas não se mostraram eficazes a para determinação do TPH (*Total Petroleum Hydrocarbon*) (WANG *et al.*, 2010).

Para análise do *fingerprint* dos petróleos, são utilizadas técnicas que possibilitam obter informações mais detalhadas, tais como GC-MS (*Gas Chromatography- Detection Mass Spectrometry*), HPLC-MS (*High-Performance Liquid Chromatography - Mass Spectrometry*), NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*) e ESI-MS (*Effective Liquid Chromatography-Mass Spectrometry*).

As quantificações dos compostos aromáticos, das resinas e dos asfaltenos foram possíveis graças ao avanço da técnica cromatográfica TLC (*Thin-Layer Chromatography*) acoplada ao detector FID (*Flame Ionization Detector*), que permite o fracionamento simultâneo do petróleo em saturados, aromáticos e classes polares em frações pesadas com alto ponto de ebulição (WANG *et al.*, 2010; SUN *et al.*, 2009).

Apesar das vantagens da técnica TLC-FID, ainda não é possível identificar os compostos de petróleo individualmente, sendo a eficiência da extração um dos pontos críticos desta técnica. Com o objetivo de se adequar melhor às condições e processos de extração foram testados três sistemas de extração, sendo que a melhor resposta foi obtida através da técnica de extração acelerada (WANG *et al.*, 2010; KARLSEN e LARTER, 1991). Outra desvantagem desta técnica é o forte efeito das condições externas (temperatura, umidade, saturação das câmaras com vapores do eluente) na precisão do ensaio, bem como, quando uma fração de interesse está presente em concentrações inferiores a 2,5%. Outro fator que afeta a precisão é a coluição dos ácidos graxos saturados com as frações polares dos hidrocarbonetos monocíclicos aromáticos (KAMINSKI *et al.*, 2003).

A classificação do petróleo também pode ser obtida com base na relação enxofre/nitrogênio. O teor de enxofre no petróleo tem sido considerado um importante parâmetro para classificação, mas este parâmetro isolado pode resultar na falha da classificação principalmente se for considerado o nível de maturação do óleo (estágio de evolução térmica da rocha geradora). A maior proporção de enxofre e nitrogênio no petróleo

está associada a componentes presentes de alto peso molecular (asfaltenos e resina). Em frações com menores pesos moleculares (heterocíclicos aromáticos e seus isômeros alquilados), os teores de enxofre e nitrogênio são menores. Os méritos destes modelos de classificação são: a sua simplicidade, sua economia na aplicação, e de uma indicação útil aos geólogos sobre o produto final do processo de diagênese (querogênio) (THOMPSON, 1994).

A aplicação de técnicas de reconhecimento de padrão KNNM (*Kohonen Neural Network Mapping*) nos dados cromatográficos GC-FID foi aplicada, com o intuito de classificar e identificar óleo bruto pesado oriundo do vazamento do petroleiro Prestige - Nassau na Espanha em 2002. A aplicação desta técnica permitiu diferenciar grupos de amostras (óleo bruto, óleo combustível e produtos destilados) das amostras do “Prestige” das provenientes de descargas ilegais (FERNANDEZ-VARELA *et al.*, 2008).

Sun *et al.* (2009) investigaram um derramamento de óleo no mar Bohai (China – 2005) através do uso das técnicas cromatográficas CG-MS e GC-FID e de HCA (*Hierarchical Cluster Analysis*), com o objetivo de agrupar através de identificação dos biomarcadores naturais presentes no petróleo. Os resultados da análise global revelaram-se promissores nos seguintes aspectos: capacidade de identificação através das impressões digitais das amostras dos óleos derramados entre si apesar de terem sofrido intemperismos diferentes (processo de evaporação dos n-alcenos de peso moleculares diferentes) com o óleo coletado na origem (plataformas produtoras) suspeita do derramamento. Neste trabalho, é possível avaliar a importância do uso de técnicas avançadas de cromatografia aliada a métodos quimiométricos de classificação de petróleos com foco em questões ambientais (SUN *et al.*, 2009).

Com o intuito de se conhecer o comportamento durante o processamento e prever composição e as propriedades físico-químicas do petróleo e de seus cortes, a espectroscopia no infravermelho vem se destacando como uma importante ferramenta. Esta metodologia permite a inferência de grupos funcionais à previsão de propriedades físico-químicas (curva de destilação – PEV, viscosidade, grau API, composição SARA – Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos obtidas pro cromatografia, etc). As análises em frações de segundos, possibilitando a criação de bancos de dados, aliada a modelos quimiométricos, são os principais atrativos desta técnica (SASTRY *et al.*, 2000; FALLA *et al.*, 2006; PASQUINI e BUENO, 2007; BALABIN e SAFIEVA, 2008).

2.2 Algoritmos Quimiométricos para Análise Exploratória e de Classificação

O uso da quimiometria tem como objetivo tratar dados de carácter multivariado para obter o máximo de informações em suas matrizes complexas, possibilitando a compressão dos dados, permitindo a visualização gráfica de todo o conjunto de dados ea presença ou ausência de agrupamentos naturais entre as amostras. Os algoritmos mais empregados para a análise exploratória são os de análise por componentes principais (PCA) e por análise de agrupamento hierárquica (HCA).

Para a classificação de amostras os mais empregados são: *K-Nearest Neighbor* (KNN), *Soft Independent Modelling of Class Analogies* (SIMCA) e *Partial Least Squares Discriminant Analysis* (PLS-DA). Estes métodos de classificação de variáveis são úteis quando a resposta é uma variável categórica que pode ser interpretada em termos de diversas classes às quais determinadas amostras possam pertencer. A classificação obtida através destes algoritmos permite identificar se determinada amostra pertence a determinado grupo de amostra com características semelhantes em uma população.

2.2.1 Análises por Componente Principal (PCA)

A análise exploratória dos dados destina-se a agrupar as amostras que possuam características comuns a um determinado grupo e distingui-las daquelas com características diferentes, auxiliando na identificação das que não possuam o mesmo padrão. As correlações entre as variáveis são analisadas simultaneamente, permitindo a extração de dados em matrizes complexas.

A análise por componentes principais pode ser considerada a principal ferramenta atual de tratamento de dados multivariados, onde a informação principal será transformada em um conjunto mais compacto. Os objetivos da aplicação desta análise multivariada são simplificar, modelar, detectar outliers, reduzir os dados, identificar as variáveis que têm significado para a construção do modelo, organizar e fornecer conteúdo para a análise de classificação (MARTENS e NAES, 1993).

A primeira componente principal representará o maior número de informação possível gerada a partir das variações dos dados. A segunda componente principal será

ortogonal a primeira e representa o segundo maior número de variações dos dados. E assim o processo de interações ocorre para os outros componentes (BRO, 2003).

As componentes principais são determinadas obedecendo-se o critério de variância máxima. Portanto, cada componente principal subsequente descreve um máximo de variância que não foi modelado pelas componentes anteriores; sendo assim, a primeira componente principal conterá mais informações que a segunda componente e, assim, sucessivamente.

A matriz de *scores* conterá a relação entre as amostras, mostrando suas coordenadas no novo sistema de eixos e a matriz de *loadings*, por sua vez, representará o quanto cada variável contribui na variação significativa dos dados (WOLD, 1978).

2.2.2 Análise por Agrupamento Hierárquico (HCA)

O objetivo da análise por HCA, ou análise de *cluster*, como seu próprio nome traz intrínseco, é de agrupar as amostras segundo suas semelhanças. O processo envolvido é baseado na distância entre elas, em termos geométricos. Cada amostra passa a ser um ponto em um espaço de *m* variáveis, e a partir disto, calcula-se a distância entre todas as amostras. Esta distância dá informação de como estas amostras estão distribuídas espacialmente, formando ou não grupos (BONA e ANDRÉS, 2007).

Os métodos de reconhecimento de padrões viabilizam a obtenção de mais informações quando comparado com os procedimentos univariados. Tanto o HCA quanto o PCA permitem a interpretação multivariada de conjuntos de dados grandes e complexos por meio de gráficos bi ou tridimensionais. Estes gráficos apresentam informações que expressam as inter-relações que podem existir entre variáveis, facilitando a interpretação multivariada do comportamento das amostras (CORREIA e FERREIRA, 2007).

Os algoritmos de agrupamento hierárquico são classificados em aglomerativos (*bottom-up*) ou divisivos (*top-down*). Tanto os algoritmos divisivos como aglomerativos, constroem uma estrutura que descreve uma hierarquia de agrupamentos sobre os dados (MARCACINI *et al.*, 2010).

Para os procedimentos de aglomeração hierárquica deve-se optar por métodos específicos. Nesta tese será utilizado o método Ward que consiste na medida de similaridade usada para definir os grupos ou classes. Seu algoritmo fundamenta-se na soma de quadrados

entre dois agrupamentos feitos sobre todas as variáveis minimizando a variação interna. A escolha deste método se faz em função de ser mais apropriado para variáveis quantitativas e não variáveis binárias (SEIDEL JUNIOR *et al.*, 2008).

2.2.3 *Soft Independent Modelling of Class Analogy* – SIMCA

Os métodos de classificação de amostras são denominados supervisionados, uma vez que as amostras do conjunto de treinamento, que possuam classes conhecidas, são usadas para construir um modelo matemático, que será avaliado utilizando-se outro conjunto de amostras de validação independente. Com a execução deste algoritmo as amostras desconhecidas são classificadas.

O método SIMCA estima um grau de classificação, onde são consideradas as informações da distribuição da população, podendo prever novas amostras como pertencentes a uma ou mais classes (ou nenhuma classe).

Ao contrário do método tradicional de regressão para prever uma ou diversas variáveis quantitativas, o método de classificação de variáveis é útil quando a resposta é uma variável categórica que pode ser interpretada em termos de diversas classes às quais determinadas amostras podem pertencer. O principal objetivo da classificação é identificar com segurança que determinada amostra pertence a determinado grupo de amostras com características semelhantes em uma população.

Este método de reconhecimento de padrão ou classificação desperta muito interesse em estudos quimiométricos, pois assumem que todas as classes do conjunto de treinamento estão contidas dentro de envelopes fechados. Os modelos são construídos em envelopes, de modo que cada objeto dentro desses envelopes é considerado um membro normal e os objetos fora dos mesmos são considerados *outliers* (pontos deslocados) para todas as classes. Estes *outliers* podem ser dados anômalos, isto é, resultantes de erros experimentais ou mesmo de categorias ainda não definidas (DASZYKOWSKI *et al.*, 2007).

Para se construir a classificação SIMCA, utiliza-se o espaço das componentes principais de cada classe. Desta forma, a classe n passa a ser representada pela equação:

$$X_n = \bar{T}_n \bar{P}_n^t + E_n \quad (\text{Eq.2.1})$$

Onde X_n são os dados da classe, T_n a matriz contendo as coordenadas nas componentes principais da classe n , P_n a matriz de transformação linear e E_n , a matriz de resíduos.

O modelo de classificação SIMCA calcula, para cada classe em separado, o desvio padrão dos resíduos. Para o espaço descrito pelas componentes principais, são calculadas as variâncias das amostras, em cada eixo, sendo utilizado para classificação de novas amostras.

O objetivo deste método de classificação é criar um espaço limitado para cada classe descrita por duas componentes principais. Geometricamente, os resíduos desta classe correspondem às distâncias das amostras ao plano das componentes principais. Desta forma, o cálculo de desvio padrão dos resíduos dá origem a dois planos paralelos ao destes componentes, isto é, um acima e outro abaixo. A classe será limitada por uma caixa, pois considera a variância em cada componente principal e os planos referentes ao desvio padrão dos resíduos. Teremos também uma hipercaixa se forem consideradas três ou mais componentes e um cilindro para uma componente principal.

Para uma nova amostra, a sua classificação será feita através de sua projeção nas componentes principais de cada classe, onde serão calculadas as variâncias e seus resíduos. Estes dois são comparados por testes estatísticos com os aplicados ao modelo. Assim, uma amostra pode ser colocada em uma ou mais classes. Se esta amostra possuir desvios ou variâncias maiores, ela será classificada como não pertencente à classe.

Para verificar o comportamento do modelo para classificação de amostras que não foram utilizadas em sua construção, uma validação cruzada deve ser incluída. Nesta validação, o modelo é construído sem uma amostra que é usada para teste, de forma que todas as amostras são testadas. Com relação ao número de componentes principais, estes são escolhidos para as classes a partir da construção de um modelo SIMCA envolvendo todas as amostras.

A validação tem como propósito identificar amostras *outliers*, isto é, que estatisticamente sejam diferentes das outras de sua classe. Tal identificação, ocorre quando o

modelo é construído sem a amostra *outlier*, que é prevista em outra classe ou com um resíduo muito maior que as outras de sua classe.

2.3. Espectrometria de Espalhamento de Raios-X

A região onde se observam os picos da radiação-X espalhada (Compton e Rayleigh) com a aplicação de métodos multivariados de tratamentos de dados vem sendo foco de diversos estudos publicados a partir de 2005 pelo GERX – Grupo de Espectrometria de Raios X da Unicamp. A técnica foi nomeada de Espectrometria de Espalhamento de Raios-X (EERX) (INOVA/UNICAMP, 2004).

Os excelentes resultados que se tem obtido com a aplicação desta técnica para amostras orgânicas estão na verificação da possibilidade de se extrair informações preciosas da região de espalhamento de raios-X, que até então, eram descartadas ou eram simplesmente usadas para correções das linhas de emissão características (ALEXANDRE e BUENO, 2006; HENRIQUES *et al.*, 2009; BORTOLETO *et al.*, 2007; BORTOLETO *et al.*, 2005; BUENO *et al.*, 2005; PEREIRA *et al.*, 2006; VERBI *et al.*, 2005; PEREIRA *et al.*, 2008; PEREIRA *et al.*, 2007; LEVATTI ALEXANDRE *et al.*, 2010; TERRA, *et al.*, 2010).

O processo do espalhamento dos raios-X se dá pela colisão de um fóton com um elétron do material “alvo”. Dependendo da amostra, a radiação incidente nem sempre é utilizada para fotoejetar elétrons, podendo ser espalhada pelos átomos da amostra. Quando esta interação é elástica, isto é, quando não há perdas de energia durante o processo de colisão, o espalhamento é chamado de Espalhamento Coerente (ou Espalhamento Rayleigh) e irradia comprimentos de onda da mesma frequência da radiação incidente. Quando o elétron que colide com o fóton esta fracamente ligada ao átomo o espalhamento é chamado de Espalhamento Incoerente (ou Espalhamento Compton) sendo mais bem representado em termos da natureza corpuscular do fóton de raios-X. Fisicamente o elétron retrocede sob o impacto, havendo transferência de *momentum* e removendo uma pequena porção da energia primária do fóton, que é então desviado, com a correspondente perda de energia ou aumento no comprimento de onda (HENRIQUES, 2008).

Existe um terceiro tipo de espalhamento da radiação incidente: Espalhamento Raman de raios-X ou eletrônico, que ocorrem muito próximos às bandas de Espalhamento Compton e Rayleigh em espectros de raios-X de amostras com elementos de baixo número atômico

(Z). O espalhamento Raman, assim como o espalhamento Compton, ocorre quando o fóton incidente é defletido com perda de energia devido à interação com a matéria (HENRIQUES, 2008).

Mizuno e Ohmura em 1967 publicaram as considerações teóricas do espalhamento Raman de raios-X e definiram o espalhamento como referente à perda de energia do fóton durante a sua interação com o átomo, caracterizada como a energia de ionização de elétrons das camadas mais internas (MIZUNO e OHMURA, 1967).

Suzuki (1967) no mesmo ano demonstrou experimentalmente que o principal responsável pelas informações a respeito da composição da amostra era o espalhamento Raman e que em ângulos acima de 90° , o espalhamento Compton ainda consegue chegar ao detector com intensidade suficiente para sobrepor o espalhamento Raman. No caso de amostras muito leves (lítio, berílio, boro e carbono) ao alterar o ângulo de incidência dos raios-X, foi detectado a ocorrência de um processo de absorção de energia e, por consequência, o deslocamento dos elétrons para níveis atômicos não quantizados acima do nível de Fermi, comprovando as considerações teóricas de Mizuno e Ohmura (1967) (SUZUKI, 1967).

Em 1975, Suzuki *et al.* (1975) constataram que o Espalhamento Compton tem seu perfil e posição alterada em relação à fonte de raios-X e o posicionamento do detector, mas o espalhamento Raman por sua vez tem seu deslocamento correlacionado com a composição da amostra. Com a irradiação de amostras puras (grafite) com o ângulo entre a fonte – amostra – detector (fixos) ocorre uma variação na distância entre os picos destes dois tipos de espalhamento em relação ao meio externo fornecendo uma característica intrínseca da matriz. Concluíram a partir destes experimentos que o espalhamento Compton não é dependente da composição da amostra, mas sim do arranjo experimental (detector – fonte – amostra), no qual o deslocamento do pico Compton ocorre com o aumento do ângulo entre a fonte e o detector (SUZUKI e NAGASAWA, 1975).

Assim é possível associar o espalhamento Raman aos sinais analíticos obtidos para algumas amostras e ao deslocamento de uma banda de baixa intensidade referente ao efeito Raman de Raios-X, não podendo ser atribuído a outros fenômenos de espalhamento (Compton) que depende estritamente a parâmetros geométricos (BORTOLETO, 2007).

Kessler *et al.* (2002) fizeram associação entre os espalhamentos coerente e incoerente da radiação e quimiometria e verificaram que os métodos multivariados são ferramentas úteis para obter informações não usuais no espectro. Eles irradiaram compostos inorgânicos (sais e óxidos) de sódio, cálcio e potássio, sais orgânicos e silicatos utilizando a técnica de fluorescência de raios-x com polarização do feixe e o arranjo cartesiano de dois sistemas de EDXRF. A primeira geometria apresentada é de 90°, tubo de Prata, 44 kV de voltagem aplicada ao tubo, ajuste de corrente automático e detector de Si (Li), com 145 eV (Mn K α) de resolução. A segunda geometria é o sistema comercial XEPOS®, com 90° de geometria, tubo de Molibdênio, 44 kV, 1 mA, drift de Si, com câmara de detecção com 165 eV (Mn K α) de resolução. Foi possível classificar o elemento presente com a correlação do espalhamento da radiação versus informação da composição química da amostra (KESSLER *et al.*, 2002).

Em estudos desenvolvidos no Instituto de Química da Unicamp e no LNLS (Laboratório Nacional Luz Síncrotron – Campinas - SP), Bortoleto *et al.* (2006) analisaram amostras orgânicas com um equipamento de dispersão de energia de bancada (fonte de baixa intensidade) e com radiação síncrotron, no LNLS (fonte de alta intensidade). Constataram que a banda Raman de raios-X, apesar de se encontrar sobreposta pelo pico Compton, fornece, através do emprego de ferramentas quimiométricas, a mesma classificação (BORTOLETO, 2007)

Desta forma, o objetivo deste capítulo foi avaliar a eficiência da técnica Espectrometria de Espalhamento de Raios-X (EERX) aliada a quimiometria em estudos de classificação de petróleo com um equipamento convencional de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF).

2.4 Experimental

2.4.1 Amostras

O conjunto total de amostras de petróleos utilizado no estudo exploratório (PCA e HCA), bem como no desenvolvimento de um modelo de classificação supervisionada (SIMCA) é apresentado na Tabela 2.4.

As amostras foram coletadas de acordo com a norma ASTM D4057-06 desidratadas conforme apresentado em Henriques (2008), pois a água interfere nas medidas de fluorescência de raios-X.

Os percentuais de enxofre nas amostras variaram entre 0,085 e 0,73 % m/m e o Grau API nas amostras variaram na faixa de 19 a 53.

As análises referentes à curva PEV foram realizadas no CENPES, utilizando os métodos ASTM D 2892-05 (destilação atmosférica) e o ASTM D 5236-03 (destilação a vácuo).

2.4.2 Procedimento utilizado para determinação do Grau API e Enxofre Total

O Grau API foi determinado utilizando a expressão mostrada na equação:

$$^{\circ}API = \left(\frac{141.5}{\rho} \right) - 131,5 \quad (\text{Eq. 2.2})$$

Onde ρ representa o valor da densidade relativa a 15,6 °C do petróleo, determinada a partir do ASTM D 5002-99.

O teor de enxofre foi determinado utilizando o método ASTM D 4294-10.

Tabela 2.4 - Descrição do conjunto de amostras de petróleos utilizadas nos modelos quimiométricos.

<i>ID</i>	<i>°API</i>	<i>Enxofre</i> (% <i>m/m</i>)	<i>122°C/</i> % <i>vol</i>	<i>162°C/</i> % <i>vol</i>	<i>212°C/</i> % <i>vol</i>	<i>237°C/</i> % <i>vol</i>	<i>250°C/</i> % <i>vol</i>	<i>262°C/</i> % <i>vol</i>	<i>287°C/</i> % <i>vol</i>	<i>300°C/</i> % <i>vol</i>	<i>337°C/</i> % <i>vol</i>	<i>375°C/</i> % <i>vol</i>	<i>425°C/</i> % <i>vol</i>	<i>475°C/</i> % <i>vol</i>	<i>575°C/</i> % <i>vol</i>
1	43,9	0,087	21,69	33,45	46,19	51,75	54,63	57,3	63,47	66,79	76,25	81,54	87,18	91,95	97,67
2	20,0	0,688	4,00	7,66	12,71	15,64	17,31	18,86	22,38	24,38	30,10	36,61	46,68	55,42	74,57
3	28,3	0,492	10,91	15,83	22,95	26,78	28,81	30,70	34,67	36,69,	42,44	48,3	56,6	64,58	81,13
4	51,3	0,064	29,90	43,46	58,03	64,93	68,16	71,15	76,50	78,57	84,49	88,41	92,35	95,06	98,19
5	24,9	0,587	9,06	13,21	19,72	23,20	25,07	26,8	30,54	32,58	38,40	44,70	54,05	62,26	78,70
6	33,2	0,193	12,18	18,65	28,12	33,66	36,97	40,04	47,32	50,93	61,22	69,18	78,45	87,79	94,50
7	20,5	0,530	6,35	9,14	13,75	16,37	17,85	19,23	22,35	24,16	29,34	35,21	42,64	52,32	70,40
8	28,3	0,168	8,85	14,07	22,49	28,55	32,57	36,29	44,52	48,20	58,71	66,81	76,88	85,91	93,64
9	28,1	0,538	11,33	16,08	23,63	27,48	29,52	31,42	35,39	37,46	43,38	49,36	58,05	66,13	82,14
10	19,6	0,817	5,39	8,24	12,57	15,34	17,11	18,76	22,92	25,51	32,91	40,67	50,26	57,64	71,96
11	22,8	0,738	6,64	11,52	17,75	21,16	23,04	24,78	28,58	29,89	33,63	43,11	52,70	60,9	69,71
12	23,1	0,738	6,77	12,08	18,62	22,13	24,03	25,80	29,63	31,71	37,66	43,18	53,20	61,12	76,57
13	41,5	0,139	22,79	33,25	45,69	51,5	54,33	56,96	62,00	64,28	70,78	76,16	82,32	87,29	94,19
14	41,9	0,086	23,61	33,97	44,77	50,58	53,66	56,52	62,42	65,30	73,50	80,46	88,01	93,26	98,35
15	53,0	0,008	44,39	60,35	73,58	79,30	81,86	84,23	88,27	89,71	93,81	96,01	97,78	98,67	99,48
16	30,6	0,378	11,93	17,96	23,05	25,57	26,97	28,28	31,18	32,87	37,71	43,64	56,01	62,61	79,19
17	27,0	0,596	8,95	15,15	23,45	27,74	30,02	32,14	36,43	38,58	44,73	50,72	58,85	66,36	81,15
18	44,7	0,085	26,39	37,2	47,63	52,6	55,05	57,33	61,83	63,99	70,17	75,55	81,81	86,85	93,96

2.4.3 Procedimento utilizado para as medidas obtidas por XRS

Alíquotas de 5 mililitros de cada amostra foram transferidas para celas apropriadas para irradiação (Chemplex®) de 27 mm de diâmetro, adaptadas com um filme de Prolener® de 2,5 µm de espessura (Figura 2.1a). Todas as amostras foram irradiadas por 300 segundos, sob atmosfera de hélio. Os espectros foram coletados com a aplicação de voltagem máxima de 8 kV e 1000 µm, na região espectral de 0 a 16.103 keV, com resolução espectral de 0,02 keV (totalizando 2048 pontos) e filtro de Ti.



Figura 2.1a – Celas apropriadas para irradiação das amostras

2.4.4 Procedimento utilizado para as medidas obtidas por XRS

As medidas utilizando XRS foram realizadas com um espectrômetro EDXRF compacto (MINIPAL 4 SULFUR, PANalytical) com tubo de raios-X com ânodo de Ag, podendo operar com voltagem máxima de 15 kV e potência máxima de 9W. O equipamento possui um detector (Silicon Drift Detector) com resolução de 145 eV - <160 eV - 5,9 keV/2.000 cps (Figura 2.1b).



Figura 2.1b – Espectrômetro EDXRF utilizado na coleta dos espectros de petróleo.

2.4.5 Software

Todos os modelos foram desenvolvidos a partir do software MATLAB R2008b (The mathworks Inc., Natick, MA). Os modelos desenvolvidos na análise exploratória e de classificação foram desenvolvidos através do PLS-Toolbox v 4.0 (Eigenvector Research Inc.) para o MATLAB.

Para todos os espectros obtidos aplicou-se o procedimento de acerto da linha base e a correção do MSC (*Multiplicative Signal Correction*), utilizando-se as ferramentas disponíveis no software PLS Toolbox®.

2.5 Resultados e Discussão

Para analisar os petróleos utilizando os métodos quimiométricos, as amostras de cada uma das classes de petróleos delineadas na Tabela 2.4 foram divididas em dois conjuntos (calibração e validação) utilizando o algoritmo Kennard – Stone, que é usado para extrair um conjunto representativo de amostras de um determinado conjunto de dados (KENNARD e STONE, 1969). O atributo levado em conta pelo algoritmo Kennard – Stone

Os modelos (PCA, HCA e SIMCA) foram construídos utilizando apenas amostras escolhidas como conjunto de calibração (Tabela 2.5).

Para verificar o comportamento dos modelos desenvolvidos, uma validação cruzada (*leave-one-out*), no qual cada amostra do conjunto de calibração é excluída uma vez e, em seguida, é classificada pelo modelo construído utilizando-se o restante das amostras. Este processo é repetido até que todas as amostras tenham sido deixadas de fora uma vez.

Tabela 2.5 – Amostras selecionadas com a aplicação do algoritmo de Kennard-Stone para calibração e validação.

<i>Identificação das amostra</i>	<i>Amostras Calibração Grau API</i>	<i>Identificação das amostra</i>	<i>Amostras Validação Grau API</i>
1	19,6	14	51,3
2	53,0	15	20,5
3	30,6	16	41,9
4	24,9	17	27,0
5	33,2	18	44,7
6	20,0		
7	43,9		
8	28,3		
9	28,3		
10	23,1		
11	28,1		
12	41,5		
13	22,8		

2.5.1 Análise exploratória dos dados

Com o propósito de investigar a existência de similaridades e/ou diferenças entre as amostras de petróleos e variáveis (espectros de fluorescência) analisados por XRS,

realizaram-se uma análise exploratória dos dados aplicando PCA e HCA como técnicas de reconhecimento de padrão não supervisionado.

Inicialmente foi realizada uma PCA no conjunto de calibração para avaliar possíveis sobreposições entre as classes de petróleos presentes nestas amostras (petróleos leves e médios) conforme classificação sugerida para o grau API (Tabela 2.1).

Na Figura 2.2, são apresentados os espectros de 18 amostras, nos quais se observa que os sinais mais intensos estão na região do espalhamento L-alfa da prata, obtidos entre 1.908 – 3.762 keV, perfazendo um total de 257 variáveis. Observa-se também o intenso espalhamento da radiação incidente sofrido por estas amostras (radiação incidente gerada pela fonte de raios-X do ânodo do tubo de Ag e da linha K-alfa do Enxofre (2,307 keV). Os picos de espalhamento Compton e Rayleigh do tubo de Ag aparecem como o esperado para matrizes leves.

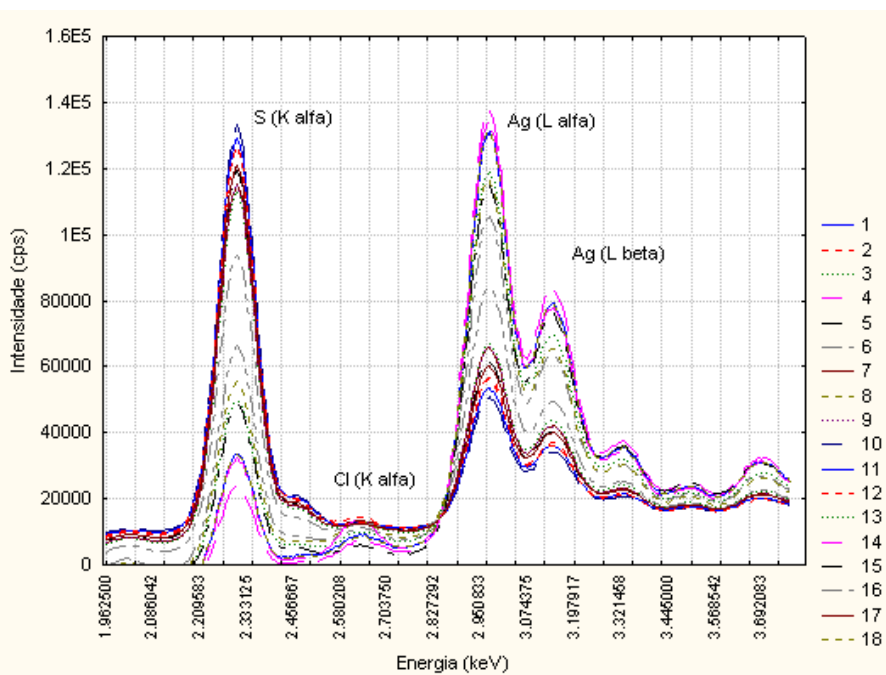


Figura 2.2 – Sobreposição dos espectros pré-processados das amostras de petróleo por EDXRF

Os equipamentos convencionais de EDXRF empregam geometria fixa entre seus componentes, com o intuito de minimizar os efeitos do espalhamento da radiação. No ângulo de 90° entre o detector e a fonte, o espalhamento Compton é tão intenso que encobre o espalhamento Raman, que contém as informações a respeito da composição da amostra. Estudos desenvolvidos por Bortoleto e Bueno (2007) comprovaram através de experimentos

o deslocamento do pico Compton quando se alterava as posições fonte-amostra-detector. Foi observado o aparecimento de um pequeno pico deslocado em relação ao Rayleigh, o qual foi atribuído ao efeito Raman (BORTOLETO, 2007).

Essa análise mostrou que existe uma separação em dois grupos ao longo de PC1, que detém 99,8 % da variância explicada dos dados. A Figura 2.3a contém os *loadings* para as duas primeiras componentes principais. É interessante comparar estes resultados com os espectros puros (Figura 2.2). Está claro que toda a região espectral utilizada é importante na análise.

No gráfico de *loadings* pode-se observar que as variáveis localizadas a direita (Figura 2.3a) são importantes para a discriminação das amostras localizadas a direita no de *scores* (Figura 2.4); as variáveis localizadas a esquerda no gráfico de *loadings* são importantes para a discriminação das amostras localizadas a esquerda do gráfico de *scores*.

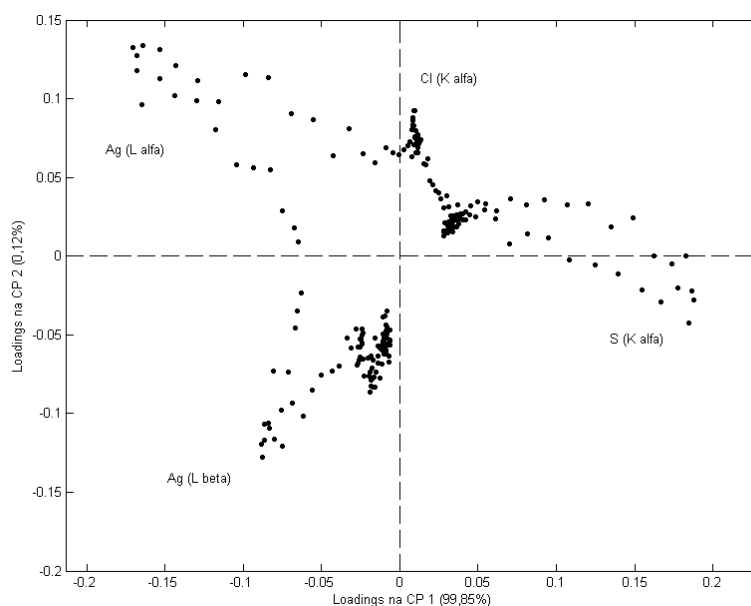


Figura 2.3a – Gráfico de *Loadings* da CP1 versus CP2 das amostras de petróleos.

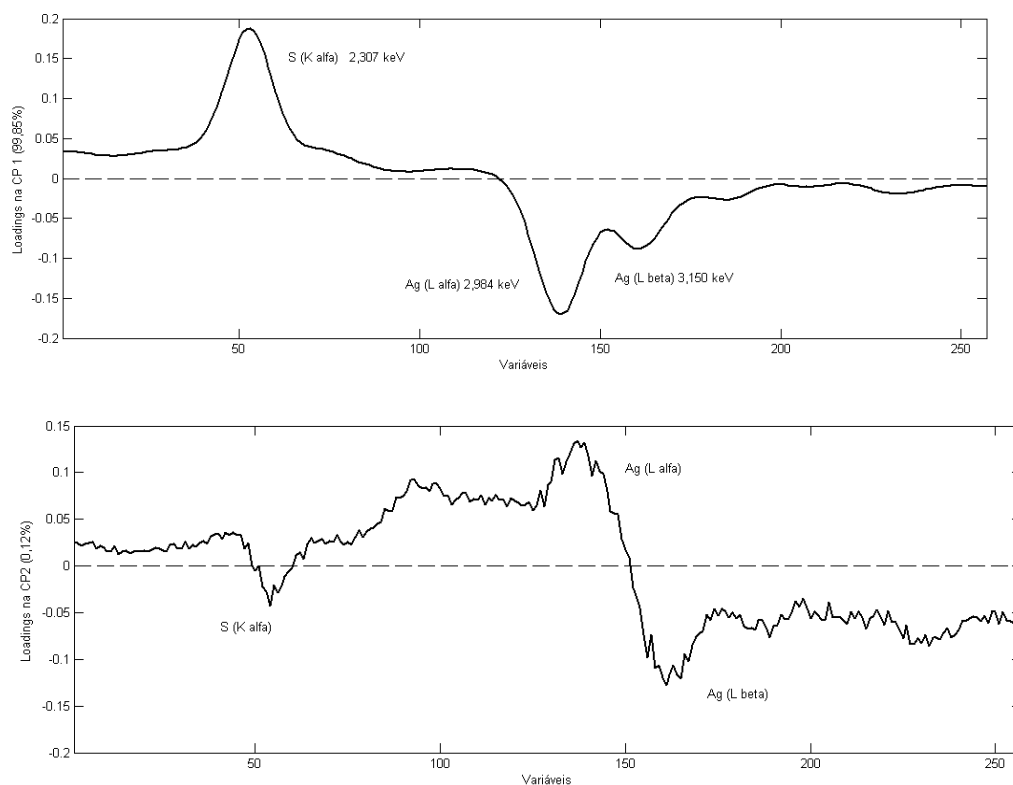


Figura 2.3b – Gráficos de *Loadings* dos 2 primeiros componentes principais para o modelo construído, mostrando as variâncias explicadas em cada uma das componentes principais.

O gráfico de *loadings* da Figura 2.3a mostra que as variáveis responsáveis pelo agrupamento das amostras são os valores próximos a 2,307 keV, cujos valores são exatamente os que geram o pico de fluorescência $K\alpha$ do enxofre (fenômeno fotoelétrico). Os valores referentes à influência dos sinais de espalhamento coerente e incoerente da radiação referentes aos picos de fluorescência $L\alpha$ da prata e $L\beta$ da prata, sendo eles respectivamente 2,984 keV e 3,150 keV fornecem também informações significativas nesta análise.

Nesse caso, não só a região do espalhamento de raios-X foi importante para a separação dos compostos, mas o pico do enxofre representado por um sinal de fluorescência de raios X teve um papel fundamental para os resultados obtidos. Assim, empregando-se essa nova proposta de análise, é importante considerar que os bons resultados são obtidos com toda a região espectral, além daquela em torno do espalhamento da radiação devem ser avaliados.

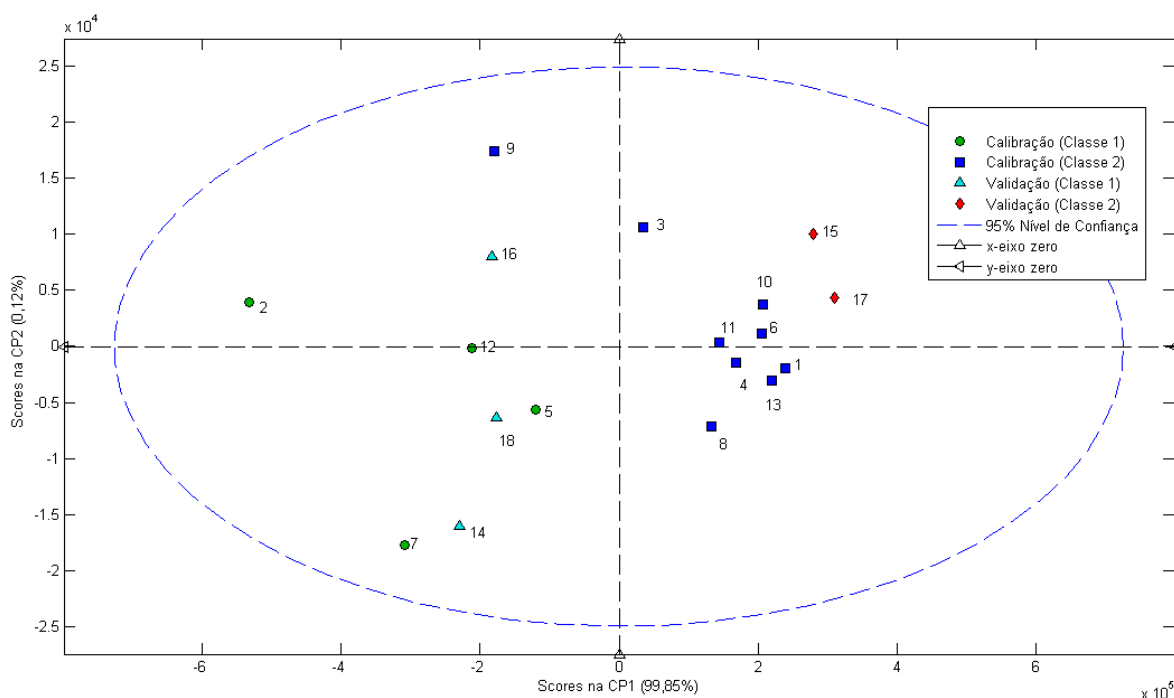


Figura 2.4 – Gráfico de *Scores* dos 2 primeiros componentes principais para o modelo construído, mostrando as variâncias explicadas em cada uma das componentes principais.

O gráfico dos *scores* que são as novas coordenadas de cada amostra no novo sistema de coordenadas (CP) está representado na Figura 2.4. Pode-se observar uma boa separação entre os dois grupos de petróleos : classe 1 (petróleos leves – grau API ≥ 32) e classe 2 (petróleos médios – grau API entre 31 e 19). Os resultados de PCA mostram que as duas primeiras componentes descrevem 99,85% da informação total (variância) do conjunto de dados. As amostras dos petróleos com grau API ≥ 32 apresentam baixos teores de enxofre ($< 0,1\%$) e o destilado superior a 75,0% (vol.) à temperatura de 375°C (Tabela 2.4). As amostras restantes foram classificadas como petróleos médios, sendo todos originados das bacias produtoras localizadas na costa leste brasileira e de *offshore*. A separação dos grupos no gráfico de *scores* está relacionada com as linhas características do enxofre e do espalhamento Compton e Rayleigh da radiação, que agrupou o restante das amostras.

Estas características observadas através das análises gráficas (Figuras 2.3a e 2.4) podem ser explicadas, pois dependendo dos elementos presentes nas amostras passíveis de sofrer efeito fotoelétrico são detectados, fornecendo seus respectivos sinais de energia $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$, etc. No entanto, dependendo da amostra e do valor desta energia, nem toda a energia incidente é utilizada para fotoejetar elétrons.

Como descrito por Suzuki (1967) a interação da energia com a matéria provocará efeitos como o Rayleigh (espalhamento coerente da radiação), o Compton (espalhamento incoerente da radiação). O efeito Raman (espalhamento inelástico acompanhado pela ionização dos elétrons-K), que não é observado nos espectros de raios-X, obtidos nessa tese em função do posicionamento da fonte de raios-X do equipamento de fluorescência, provocando a sobreposição do pico Compton sobre a banda Raman. No entanto, esse efeito é o responsável pela maior parte das informações sobre o efeito matriz observado nestas amostras (SUZUKI, 1967).

Para as amostras com maiores grau API, portanto mais leves, o meio passa a interagir de forma diferenciada com a radiação incidente, ocorrendo um significativo aumento da intensidade do espalhamento da fonte primária de raios-X; nestes casos, o fenômeno de espalhamento foi o determinante no agrupamento destas amostras. Para as amostras com grau API entre 19 e 31 (petróleos classificados como médios) a informação responsável pelo agrupamento foi a região $K\alpha$ do enxofre.

Para os procedimentos de HCA, optou-se pelo método Ward que consiste na medida de similaridade a medida da distância Mahalanobis. A escolha deste método se faz em função de ser mais apropriado para variáveis quantitativas e não variáveis binárias. O dendograma resultante da HCA (Figura 2.5), o índice de similaridade próximo de 4 distinguiu os dois diferentes grupos de petróleo possibilitando uma melhor visualização do agrupamento das amostras.

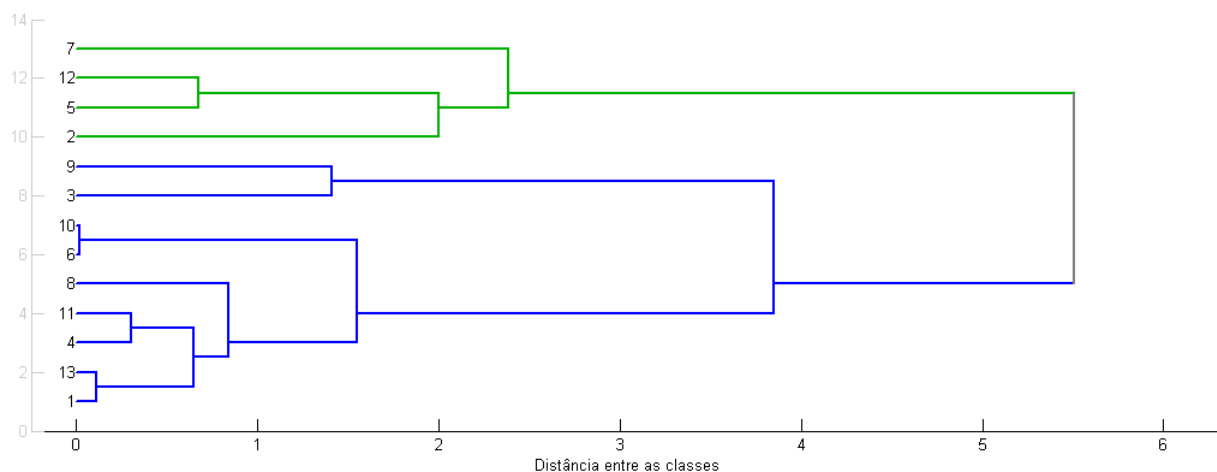


Figura 2.5 – Dendograma resultante da HCA para as 13 amostras de petróleo analisados na calibração.

No HCA (Figura 2.5) nota-se que as amostras agrupadas em verde são as amostras de petróleos classificados como leves ($\text{API} \geq 32$). Este resultado confirma a capacidade desta análise exploratória de traduzir a distribuição espacial dos dados.

Para realizar a classificação dos petróleos nestas amostras (petróleos leves e médios) foi aplicado o método de reconhecimento supervisionado de padrões SIMCA.

2.5.2 Modelagem e Classificação SIMCA

Após a análise exploratória dos espectros de fluorescência de raios-X das amostras de petróleos, deu-se início ao desenvolvimento de um modelo de classificação supervisionada baseada nos espectros utilizando o método SIMCA. Nesse método, são desenvolvidos modelos baseados na Análise de Componentes Principais (PCA) para cada classe. Em termos geométricos, cada modelo descreve um envelope ou “caixa” ao redor de cada classe de modo que objetos desconhecidos (novas amostras) podem ser classificados como pertencentes àquela classe em particular se ficarem dentro desses envelopes. A dimensão de cada envelope é dada pela variância das amostras em torno dos componentes principais.

Para tal procedimento, definiu-se 2 classes distintas, como segue:

- Classe 1: Petróleos Leves ($\text{API} \geq 32$)
- Classe 2: Petróleos Médios ($19 < \text{API} < 32$)

Foram escolhidas 13 amostras para o desenvolvimento do modelo de classes e outras 5 amostras foram deixadas para validar o modelo de cada classe. Dessa forma pode-se ter uma idéia do grau de acerto para cada uma das 2 classes definidas.

Para a aplicação do SIMCA, é interessante autoescalar cada classe separadamente. Isto pode ser feito, pois as amostras a serem testadas no modelo serão projetadas em todas as classes. Com relação ao número de componentes principais, estes foram escolhidos para as classes a partir da construção de um modelo SIMCA envolvendo todas as amostras.

O algoritmo SIMCA aplicado neste estudo, quando faz a previsão de uma amostra, verifica em qual ou quais classes ela pertence através de valores de Q (residual) e T^2 (leverages). Isto é, na construção do modelo após as amostras terem sido projetadas no

espaço das componentes principais, os limites para os valores de Q (residual) e T^2 são calculados, com 95% de confiança, e guardados junto com as outras informações a respeito do modelo.

Neste contexto, os modelos construídos para as duas classes de petróleos foram aplicados às amostras do conjunto de calibração e de validação, nesta ordem e de acordo com a Tabela 2.5 com o intuito de avaliar sua capacidade preditiva. Para isso foram construídos gráficos entre os valores de Q (residual) versus T^2 (leverages), empregando um nível de confiança de 95%. As avaliações dos modelos SIMCA para cada classe são apresentadas nas Figuras 2.6 e 2.7.

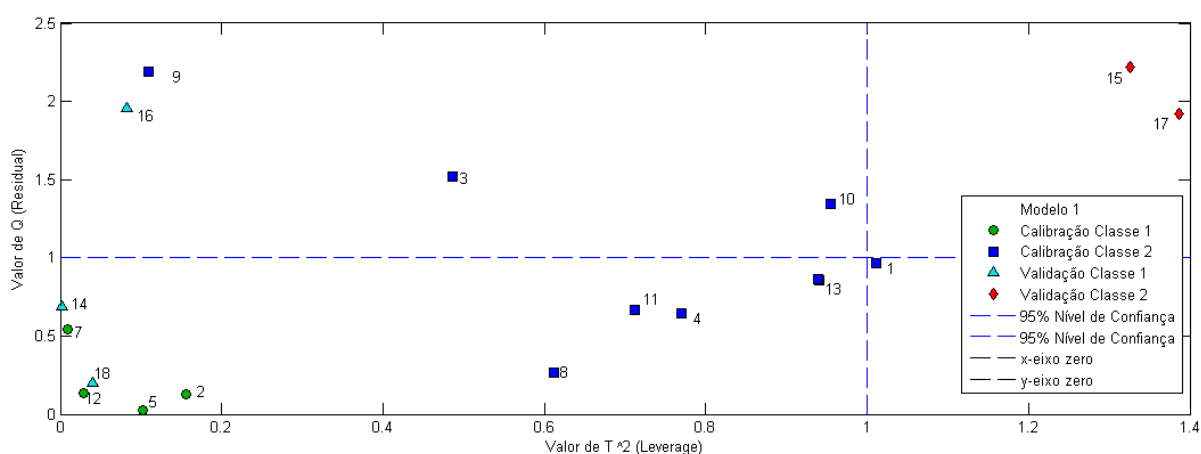


Figura 2.6 – Gráfico de Q (Residual) versus T^2 do modelo da Classe 1 (Petróleos Leves) construído com dois componentes principais.

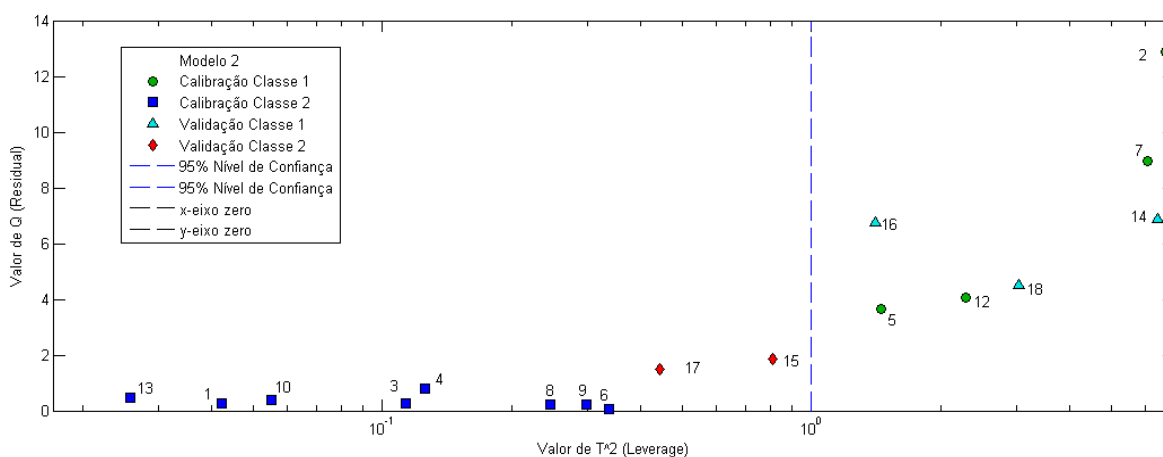


Figura 2.7 – Gráfico de Q (Residual) versus T^2 do modelo da Classe 2 (Petróleos Médios) construído com três componentes principais.

O algoritmo do SIMCA usado neste estudo possibilitou a identificação de uma amostra diferenciada do grupo (Figura 2.6), a amostra 16 (53,0 °API). Ela foi classificada como *outlier*: esta amostra é de um petróleo condensado e apresenta características diferenciadas em relação ao restante das amostras deste estudo. Uma das principais propriedades desta amostra de condensado que pode estar influenciando nos maiores valores de *leverage* é a porcentagem de destilados, maior que 375°C (96% v/v).

O gráfico Q (Residual) *versus* T^2 para a Classe 2 (Figura 2.7) mostra que nenhuma amostra de petróleo médio foi classificada incorretamente, usando um modelo com três componentes principais.

A análise dos modelos desenvolvidos em relação à classificação das classes mais próximas indicou uma boa performance para o conjunto de dados analisados como pode ser observado na Figura 2.8 para um nível de confiança de 95%.

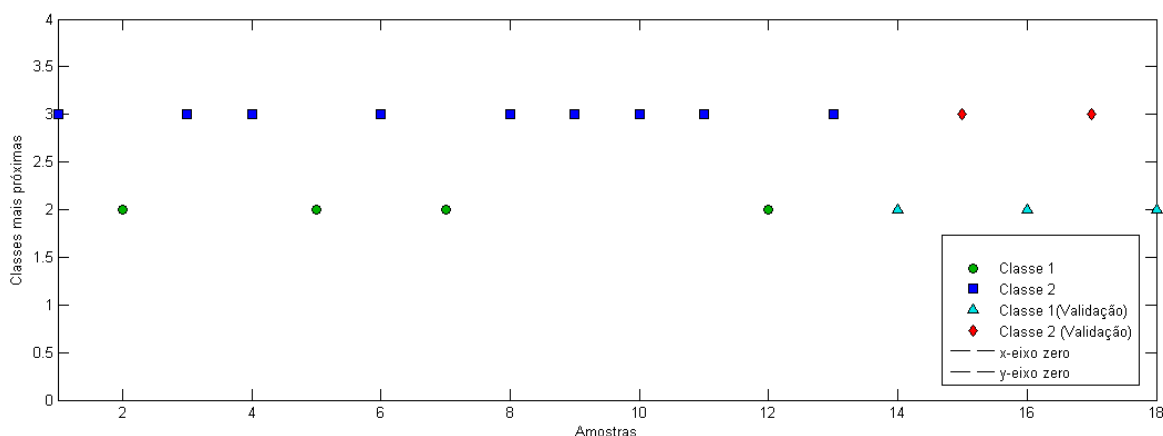


Figura 2.8 – Gráfico representativo da análise SIMCA em relação à classificação das amostras de calibração e de validação das classes mais próximas.

2.6 Conclusões

Este estudo demonstrou que é possível classificar em grupos de petróleos utilizando o espalhamento gerado pela fonte de raios-X e quimiometria, possibilitando a inclusão dos efeitos intrínsecos da matriz como um importante instrumento para análise de dados complexos.

A análise exploratória (PCA) realizada para todo o conjunto de dados proporcionou a identificação da viabilidade da construção de modelos quimiométricos para a classificação de petróleos em relação ao grau API.

A análise exploratória (HCA) realizada no conjunto de dados de calibração proporcionou o agrupamento em dois grupos ou classes, sendo estes petróleos leves e médios.

Os modelos SIMCA foram construídos para as duas classes de petróleos possibilitaram para um nível de 95% a classificação correta de todas as amostras para o modelo de Classe 2 e a identificação de uma amostra *outlier* para o modelo de Classe 1.

Os resultados permitiram verificar que existe uma correlação entre as propriedades físico-químicas e a região espectral abordada, abrindo um novo campo de pesquisa para classificação de petróleos.

O tempo reduzido de ensaio e a facilidade de aquisição de um modelo, com grupo reduzido de amostras também pode ser considerado uma das vantagens desta técnica em relação a outras técnicas espectrométricas, como por exemplo, a espectroscopia NIR.

2.7 Referências Bibliográficas

ALEXANDRE, T.L., BUENO, M.I.M.S. Classification of some species, genera and families of plants by x-ray spectrometry. *X-Ray Spectrometry*, v. 35, p. 257 – 260, 2006.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING & MATERIALS – ASTM D 2892-05, Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column); Copyright ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING & MATERIALS – ASTM D 4057-06 Standard Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products; Copyright ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING & MATERIALS – ASTM D 4294-10 Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry; Copyright ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING & MATERIALS – ASTM D 5002 – 99 (Reapproved 2005) Standard Test Method for Density and Relative Density of Crude Oils by Digital Density Analyzer; Copyright ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING & MATERIALS – ASTM D 5236-03, Standard Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Pot still Method) ; Copyright ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

BALABIN, R.M., SAFIEVA, R.Z. Gasoline classification by source and type based on near infrared (NIR) spectroscopy data. *Fuel*, v.87, n.7, p. 1096 – 1101, 2008.

BONA, M.T., ANDRÉS, J. M. Coal analysis by diffuse reflectance near-infrared spectroscopy: Hierarchical cluster and linear discriminant analysis. *Talanta*, v.72, p. 1423 – 1431, 2007.

BORTOLETO, G.G. *Desenvolvimento de métodos analíticos usando espectrometria de raios x e quimiometria*. Campinas: Instituto de Química, Unicamp, 2007. 98p. Tese (Doutorado).

BORTOLETO, G.G., BORGES, S.S.O., BUENO, M.I.M.S. X-ray scattering and multivariate analysis for classification of organic samples: A comparative study using Rh tube and synchrotron radiation. *Analytica Chimica Acta*, v.595, p. 38 – 42, 2007.

BORTOLETO, G.G., PATACA, L.C.M., BUENO, M.I.M.S. A new application of X-ray scattering using principal component analysis - classification of vegetable oils. *Analytica Chimica Acta*, v. 539, p. 283 – 287, 2005.

BRO. R. What is in chemometrics for the analytical chemist?. *Analytica Chimica Acta*, v.500, p. 185 – 194, 2003.

BUENO, M.I.M.S., CASTRO, M.T.P.O., SOUZA, A.M., OLIVEIRA, E.B.S., TEIXEIRA, A.P. X-Ray Scattering Process and Chemometrics for Differentiating Complex Samples Using Conventional EDXRF Equipment. *Chemometrics Intelligent Laboratory Systems*, v.78, p. 96 – 102, 2005.

CORREIA, P.R.M., FERREIRA, M.M.C. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: Explorando Procedimentos Quimiométricos para Tratamento de Dados Analíticos. *Quim. Nova*, v.30, n.2, p. 481 – 487, 2007.

COUTINHO, R.C.C. Estudo da estabilidade de emulsões de água em petróleos. Rio de Janeiro: Engenharia Química, UFRJ, 2005. 112p. Dissertação (Mestrado).

DASZYKOWSKI, M., KACZMAREK, K., HEYDEN, Y.V., WALCZAK, B. Robust statistics in data analysis — A review Basic concepts. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v.85, p.203–219, 2007.

FALLA, F.S., LARINI, C., LE ROUX, G.A.C., QUINA, F.H., MORO, L.F.L., NASCIMENTO, C.A.O. Characterization of crude petroleum by NIR. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v.51, n.1-2, p. 127 – 137, 2006.

FERNANDEZ-VARELA, R., ANDRADE, J.M., MUNIATEGUI, S., PRADA, D., RAMIREZ-VILLALOBOS, F. Identification of fuel samples from the Prestige wreckage by pattern recognition methods. *Marine Pollution Bulletin*, v.56, n.2, p. 335 – 347, 2008.

HENRIQUES, C.B. Espectrometria de raios-x aliada a quimiometria na determinação de parâmetros de petróleo. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, 2008. 231p. Dissertação (Mestrado).

HENRIQUES, C.B., MACIEL FILHO, R., BUENO, M.I.M.S. X-ray spectrometry allied to chemometrics in the determination of petroleum parameters. *Chemical Engineering Transaction*, v. 17, p. 1509 – 1514, 2009.

INOVA/UNICAMP, INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial, Campinas, SP. Maria Izabel M.S. Bueno. *Espectrometria de espalhamento de raios x (EERX) associada à quimiometria* PI0400867-7 A2. Mar. 02, 2004.

KAMINSKI, M., GUDEBSKA, J., GORECKI, T., KARTANOWICZ, R.X. Optimized conditions for hydrocarbon group type analysis of base oils by thin-layer chromatography-flame ionisation detection. *Journal of Chromatography A*, v.991, n.2, p. 255 – 266, 2003.

KARLSEN, D.A., LARTER, S.R. Analysis of petroleum fractions by TLC-FID: applications to petroleum reservoir description. *Organic Geochemistry*, v.17, n.5, p. 603 – 617, 1991.

KENNARD, R.W., STONE, L.A. Computer aided design of experiments. *Technometrics*, v.11, p. 137 – 148, 1969.

KESSLER, T., HOFFMANN, P., GREVE, T., ORTNER, H.M. Optimization of the identification of chemical compounds by energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometry and subsequent multivariate analysis. *X-Ray Spectrometry*, v.31, p. 383 – 390, 2002.

LEVATTI ALEXANDRE, T., GORAIEB, K., BUENO, M. I. M. S. Quality control of beverages using XRS allied to chemometrics: determination of fixed acidity, alcohol and sucrose contents in Brazilian cachaça and cashew juice. *X-Ray Spectrometry*, v. 39, p. 285 – 290, 2010.

MARCACINI, R.M., MOURA, M.F., REZENDE, S.O. Uma abordagem para seleção de grupos significativos em agrupamento hierárquico de documentos; disponível em: www.sbc.org.br/bibliotecadigital/download.php?paper=1427, Data de acesso: julho 2010.

MARTENS, H., NAES, T. *Multivariate Calibration*. Chichester: John Wiley & Sons, 1993.

MIZUNO Y., OHMURA Y. Theory of X-ray Raman Scattering. *Journal of the Physical Society of Japan*, v.22, n.2, p. 445 – 449, 1967.

MOTHÉ C.G, JUNIOR S.S.C. Petróleo pesado e ultrapesado – Reservas e produção mundial. *TN Petróleo*, v.57, p. 76 – 81, 2007.

NICODEM D. E., FERNADES M. C. Z., GUEDES C. L. B., CORREA R. J., Photochemical processes and the environmental impact of petroleum spills, *Biogeochemistry*, v. 39, n. 2, p. 121–138, 1997.

PASQUINI, C., BUENO, A.F. Characterization of petroleum using near-infrared spectroscopy: Quantitative modeling for the true boiling point curve and specific gravity. *Fuel*, v.86, n.12-13, p. 1927 – 1934, 2007.

PEREIRA, F.M.V., BUENO, M.I.M.S. Calibration of paint and varnish properties: Potentialities using X-ray Spectroscopy and Partial Least Squares. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 92, p. 131 – 137, 2008.

PEREIRA, F.M.V., BUENO, M.I.M.S. Image evaluation with chemometric strategies for quality control of paints. *Analytica Chimica Acta*, v. 588, p.184 –191, 2007.

PEREIRA, F.M.V., PEREIRA-FILHO, E.R., BUENO, M.I.M.S. Development of a methodology for calcium, iron, potassium, magnesium, manganese, and zinc quantification in teas using X-ray spectroscopy and multivariate calibration. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 54, p. 5723 – 5730, 2006.

RIAZI, M.R., ALADWANI, H.A. Some Guidelines for Chosing a Characterization Method for petroleum fraction in process simulators. *Chemical Engineering Research and Desing*, v.83, p. 160-166, 2005.

SALAGER, J.L. Teoria de Emulsões e sua Aplicação na Indústria de Petróleo. CENPES. Rio de Janeiro. 1956.

SASTRY, M.I.S., MUKHERJEE, S., SARPAL, A.S. Molecular dynamic studies of lubricant related systems - variable temperature IR spectroscopic studies. *Fuel*, v.79, n.14, p. 1833 – 1841, 2000.

SEIDEL JUNIOR, E., MOREIRA JUNIOR, F.J., ANSUI, A.P., NOAL, M.R.C. Comparação entre o método Ward e o método K-médias no agrupamento de produtores de leite. *Ciência e Natura*, UFSM, v.30, n.1, p. 7 – 15, 2008.

SPEIGHT, J.G. *Handbook of Petroleum Analysis*. John Wiley & Sons Inc., Plublication, 2001, pp. 67 – 83. Springer-Verlag, 1984, pp.375-423.

SUN P., BAO, M., LI, G., WANG, X., ZHAO, Y., ZHOU, Q., CAO, L. Fingerprinting and source identification of an oil spill in China Bohai Sea by gas chromatography-flame ionization detection and gas chromatography-mass spectrometry coupled with multi-statistical analyses. *Journal of Chromatography A*, v.1216, n.5, p. 830 – 836, 2009.

SUZUKI, T. X-Ray Raman Scattering. Experiment I. *Journal of the Physical Society of Japan*, v.22, n.5, p. 1139 – 1150, 1967.

SUZUKI, T., NAGASAWA, H. X-Ray Raman Scattering. III. The angular Dependence of the Scattering Intensity. *Journal of the Physical Society of Japan*, v.39, n. 6, p. 730 – 736, 1975.

TERRA, J., ANTUNES, A. M., PRADO, M. A., BUENO, M. I. M. S. Energy value determinations of industrialized foods: the potential of using X-ray spectroscopy and partial least squares. *X-Ray Spectrometry*, v. 39, p. 167 – 175, 2010.

THOMPSON, K.F.M. A classification of petroleum on the basis of the ratio of sulfur to nitrogen. *Organic Geochemistry*, v.21, n.8-9, p. 877 – 890, 1994.

TISSOT, B. P., WELTE, D. H. *Petroleum formation and occurrence*. 2.ed. Rev. e aum. Berlin: Springer-Verlag, 1984.

UOP Method 375-88 (1986), Calculation of UOP characterization factor and estimation of molecular weight of petroleum, Laboratory Test Methods for Petroleum and its Products, Vol. I, Copyright 1959, pp. 375 – 86.

VERBI, F.M., PEREIRA-FILHO, E.R., BUENO, M.I.M.S. Use of X-ray scattering for studies with organic compounds: a case study using paints. *Microchimica Acta*, v. 150, p. 131 – 136, 2005.

WANG, S., GUO, G., YAN, Z., LU, G., LI, F. The development of a method for the qualitative and quantitative determination of petroleum hydrocarbon components using thin-layer chromatography with flame ionization detection. *Journal of Chromatography A*, v.1217, p. 368 – 374, 2010.

WOLD, S. Cross-validatory estimation of the number of components in factor analysis and principal component models. *Technometrics*, v.20, p. 397 – 406, 1978.

YANG, G., WANG, R.A. The supercritical fluid extractive fractionation and the characterization of heavy oils and petroleum residua. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v.22, p.47–52, 1999.

CAPÍTULO 3

*Aplicação do algoritmo SVM aliado à técnica XRS na
construção de modelos para caracterização de
petróleo*

3.1 Introdução

A caracterização do petróleo em tempo real é de grande complexidade e um desafio devido ao fato que as mudanças contínuas na qualidade da carga recebida pelas refinarias de petróleos não podem ser detectadas em tempo real por métodos convencionais. Esta tese apresenta uma técnica promissora fundamentada na Espectroscopia de Raios-X (XRS) aliada ao algoritmo denominado máquina de vetor de suporte (SVM) visando à previsão da curva PEV (CHANG e LIN, 2009). Neste contexto, foram aplicados os algoritmos desenvolvidos e disponibilizados para o *software* Matlab denominado LIBSVM (*Library for Support Vector Machines*).

Para esta finalidade, foram escolhidas amostras de petróleos oriundas de diferentes regiões petrolíferas (Brasil, África Ocidental, Mediterrâneo e Oriente Médio).

Dentre os métodos utilizados para a caracterização da carga de uma unidade de destilação de petróleo destacam-se a curva de destilação PEV, teor de enxofre e o Grau API.

As curvas PEV são baseadas em duas metodologias clássicas: a norma ASTM D 2892 (destilação sob pressão atmosférica), para componentes que entram em ebulição a temperaturas menores que 400°C e a norma ASTM D5236 (destilação sob pressão reduzida), para componentes que entram em ebulição a temperatura superior a 400°C. Os resultados são expressos em percentagem em volume de petróleo para diferentes temperaturas, possibilitando prever os rendimentos em termos das frações.

A aplicação de espectroscopia NIR já é uma realidade na análise de petróleos de forma contínua (*on-line*) ou não (*at-line*), promovendo melhores qualidades de otimização em relação aos parâmetros curva PEV e o °API. Em função da impossibilidade da execução desta análise em tempo real, a previsão torna-se fundamental nestes processos (FALLA *et al.*, 2006; PASQUINI e BUENO, 2007).

Os programas de simulação ASPEN Plus e HYSYS da Aspen Technology utilizam as informações quando disponíveis da curva PEV como componentes discretos puros e quando não está disponível a composição dos leves presentes. Estes são calculados a partir do balanço de massa dos petróleos processados. Eckert e Vaněk (2005) descreveram modelos para simulação de processos com misturas complexas de hidrocarbonetos e salientaram ainda

a importância de se utilizar componentes puros discretos obtidos através da curva PEV em vez da utilização de pseudocomponentes nestes programas de simulação para otimização do processo de refino (ECKERT e VANĚK, 2005).

O processo de caracterização de petróleo através do conhecimento da curva de destilação PEV foi aplicado por Behrenbruch e Dedigama (2007) com petróleos de diferentes origens, com o intuito de se estabelecer a correlação entre dois parâmetros: o Grau API e o fator de caracterização K_{UOP} , que é determinado a partir do conhecimento do ponto médio da curva PEV (BEHRENBRUCH e DEDIGAMA, 2007). Os petróleos foram classificados através da construção de diagramas ternários, estabelecendo uma nova correlação entre parafínicos, intermediários e naftênicos.

A técnica de espectrometria de raios-X é tradicionalmente empregada para identificar e quantificar espécies inorgânicas em matrizes de hidrocarbonetos. Os empregos mais comuns da XRS nestas amostras estão voltados para quantificação de teores de enxofre, ferro, níquel e vanádio. A possibilidade de manutenção da integridade da amostra, tempo de ensaio e disponibilidade de equipamentos portáteis para análises *in loco* são outros atrativos ao uso de XRS.

Conforme citado no Capítulo 2, a partir de 2005, alguns trabalhos começaram a serem publicados pelo grupo de pesquisa GERX (BUENO, 2005; BORTOLETO *et al.*, 2005; GOREIB *et al.*, 2007; PEREIRA e BUENO, 2007; BORTOLETO *et al.*, 2007; PEREIRA e BUENO, 2008; ALEXANDRE e BUENO, 2006), mostrando resultados interessantes relacionados ao uso da radiação espalhada para caracterização e classificação de amostras complexas (álcoois, adoçantes, óleos vegetais, tintas e urina). Foi explorado o efeito Rayleigh (espalhamento coerente) que se manifesta principalmente para elementos com $Z > 14$ sem variação de energia e o efeito Compton (espalhamento incoerente) que ocorre mais acentuadamente para elementos com $Z < 14$ com variação de energia (JENKIS, 1999; SMITH e CRESSER, 2004). O uso de XRS para esses fins tornou-se possível, por meio da aplicação de técnicas multivariadas de análise, ressaltando a PCA, HCA e PLS.

Neste contexto, destacam-se os estudos desenvolvidos no LNLS (Laboratório Nacional Luz Síncroton - Campinas –SP), quando Bortoleto *et al.* (2007) analisaram amostras orgânicas com um equipamento de dispersão de energia de bancada (fonte de baixa

intensidade) e com radiação síncrotron (fonte de alta intensidade e detectores de alta resolução). Constatou-se que a banda Raman de raios-X, apesar de se encontrar sobreposta pelo pico Compton, fornece, através do emprego da quimiometria, a mesma classificação em ambas as técnicas. A importância do sinal analítico no espalhamento da radiação incidente foi fundamental para abrir novas perspectivas em se empregar a XRS em amostras orgânicas de matrizes leves, simples e complexas.

Neste capítulo, será apresentada uma nova metodologia de caracterização do petróleo para o processo de refino e da previsão da curva PEV com a aplicação dos algoritmos estabelecidos por Chang e Lin (2009), em particular o v-SVR, que apresenta grandes vantagens na modelagem de dados do mundo real, principalmente a partir de dados não-lineares obtidos dos espectros de XRS.

3.2 Algoritmos utilizados na modelagem

A necessidade de uma nova abordagem capaz de resolver questões relacionadas a melhorar a capacidade de previsão das propriedades grau API e a PEV podem ser obtidas através de algoritmos capazes de trabalhar com dados de alta complexidade.

3.2.1 Máquinas de Vetores de Suporte (SVM – *Support Vector Machines*)

O algoritmo máquina de vetores de suporte usado para regressão é uma generalização do algoritmo Generalize Portrait, que foi desenvolvido por Vapnik, Lerner e Chervonenskis na década de 1960. Esta estratégia de aprendizado estatístico fundamenta-se na teoria VC (Vapnik-Chervonenskis), que ao longo destas últimas três décadas vem sendo desenvolvida com o objetivo de maximizar a capacidade de generalização, que é uma medida da eficiência na previsão de dados que não pertençam ao conjunto utilizado para o treinamento. Evita-se portanto o *overfitting*, quando se obtêm baixos erros no conjunto de treinamento e erros elevados no conjunto de previsão (BORIN *et al.*, 2006).

Uma das etapas fundamentais na execução do algoritmo SVM é a otimização dos parâmetros C-SVM (parâmetro de regularização) que penaliza os erros de regressão,

promovendo através desta regularização os pesos a se convergirem para valores menores, pois pesos elevados causam excessiva variância, comprometendo a generalização. O outro parâmetro importante é o γ (parâmetro de kernel). Estes dois parâmetros combinados determinam a complexidade de fronteira e, assim, a classificação desempenho. Para realizar esta otimização, diferentes métodos foram propostos (CHANG e LIN, 2009; DEVOS *et al.*, 2009). Todos estes métodos de otimização utilizam a validação cruzada para avaliar o desempenho do modelo e minimizar o risco de *overfitting*.

O papel das funções de kernel no SVM é a construção de um mapeamento no espaço de características de alta dimensão. A aplicação deste algoritmo requer a convexidade da função objetivo, que implica na maximização de uma função quadrática que possui apenas um mínimo. Esta função de otimização quadrática favorece o encontro do hiperplano ótimo, oferecendo vantagem sobre as redes neurais, onde a função objetivo possui vários mínimos locais (BORIN *et al.*, 2006).

Um hiperplano ótimo separa os dados com máxima margem possível, que é definida pela soma das distancias entre os pontos positivos e negativos mais próximos do hiperplano, sendo construído com base em um treinamento prévio em um conjunto finito de dados.

Para garantir uma boa capacidade preditiva, qualquer hiperplano $f(x)$ deve satisfazer as seguintes condições:

$$\begin{aligned} f(x_i) &= w^T x_i + b \geq 1, y_i = 1 \\ f(x_i) &= w^T x_i + b \leq -1, y_i = -1 \end{aligned}$$

Onde w é o vetor peso com a mesma dimensão x_i e b representa os desvios “bias” da normalização do hiperplano. As duas restrições acima podem ser escritas em apenas uma equação:

$$(w^T x_i + b) \geq 1 \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Observa-se que a normalização de w e b faz com que $f(x)$ seja igual a 1 ou -1 , se x estiver no limite. Então a borda entre os dois hiperplanos paralelos pode ser escrito como:

$$\text{margin} = 2 \frac{|w^T x + b|}{\|w\|} = 2 \frac{1}{\|w\|} = \frac{2}{\|w\|} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Para a construção de um hiperplano de separação ótimo (OSH - *optimal separating hyperplane*), utiliza-se a seguinte equação para resolver o problema de otimização:

$$\begin{aligned} & \text{maximize: } \frac{2}{\|w\|} \\ & \text{na qual: } (w^T x_i + b)y_i \geq 1 \end{aligned} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Infelizmente para a maioria dos problemas reais o conjunto de dados não é separável através de um hiperplano linear, e o cálculo dos vetores de suporte utilizando as formulações descritas acima não se aplicaria. Neste ponto, é introduzido um novo conjunto de variáveis escalares não negativas, ξ_i , que são chamadas de variáveis “soltas” e determinam a superfície de decisão e flexibilizam as restrições da SVM linear, permitindo algumas falhas na margem, mas também penaliza as falhas através da variável de controle C . Para $0 \leq \xi_i \leq 1$, o valor encontra-se dentro da região de separação, mas no lado correto da superfície de decisão. Para $\xi_i > 1$, ele se encontra no lado errado do hiperplano de separação. Os vetores de suporte são, portanto, aqueles pontos de dados particulares que satisfazem a equação:

$$d_i(w^T x_i + b) \geq 1 - \xi_i \quad i = 1, 2, \dots, N$$

Mesmo se $\xi_i > 0$, a superfície de decisão não será alterada. Assim, os vetores de suporte são definidos exatamente do mesmo modo, tanto para o caso de serem linearmente separáveis como os que não os são.

Considerando que a SVM é uma função de custo quadrática, dado um treinamento contendo duas classes (x_i, y_i) , $i = 1, \dots, l$ onde $x_i \in \mathbb{R}^n$ e $y_i \in \{1, -1\}$, o vetor de suporte resolve o problema de otimização através das seguintes equações:

$$\min_{w, b, \xi} \frac{1}{2} w^T w + C \left(\sum_{i=1}^l \xi_i^2 \right) \quad (\text{Eq. 3.4})$$

Na qual,

$$y_i(w^T \phi(x_i) + b) \geq 1 - \xi_i$$

A constante C é o termo de regularização que impõe um peso à minimização dos erros no conjunto de treinamento em relação à minimização da complexidade do modelo. A

presença do termo $\sum_{i=1}^l \xi_i$ no problema de otimização também pode ser vista como uma minimização de erros marginais, pois um valor de $\xi_i \in (0,1]$ indica um dado entre as margens.

As SVMs lidam com problemas não lineares mapeando o conjunto de treinamento de seu espaço original, referenciando como entradas, para um novo espaço de maior dimensão, denominado espaço de características (*feature space*). Seja $\Phi: X \rightarrow \mathfrak{S}$ um mapeamento, em que X é o espaço de entrada e \mathfrak{S} denota o espaço de característica. A escolha apropriada de Φ faz com que o conjunto de treinamento mapeado em \mathfrak{S} possa ser separado por uma SVM linear.

Como \mathfrak{S} pode ter dimensão muito alta (até mesmo infinita), a computação de Φ pode ser extremamente custosa ou inviável. A solução parte do princípio de mapear os dados para um espaço de maior dimensão utilizando Φ e aplica-se a SVM linear sobre este espaço. Este encontra o hiperplano com maior margem de separação, garantindo assim uma boa generalização, permitindo lidar com ruídos e *outliers* presentes nos dados. Para realizar o mapeamento, aplica-se Φ ao problema de otimização representado pela equação 3.5.

$$\text{Maximizar}_{\alpha} \sum_{i=1}^n \alpha_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \alpha_i \alpha_j y_i y_j (x_i \cdot x_j) \quad (\text{Eq. 3.5})$$

$$\text{Com as restrições: } \left\{ \begin{array}{l} 0 \leq \alpha_i \leq C, \forall_i = 1, \dots, n \\ \sum_{i=1}^n \alpha_i y_i = 0 \end{array} \right\}$$

Temos:

$$\text{Maximizar}_{\alpha} \sum_{i=1}^n \alpha_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \alpha_i \alpha_j y_i y_j (\Phi(x_i) \bullet \Phi(x_j)) \quad (\text{Eq. 3.6})$$

E em relação às restrições, o classificador extraído se torna:

$$g(x) = \text{sgn}(f(x)) = \text{sgn} \left(\sum_{x_i \in SV} \alpha_i^* y_i \Phi(x_i) \bullet \Phi(x_j) \right) \quad (\text{Eq. 3.7})$$

Como a única informação necessária sobre o mapeamento é de como realizar o cálculo de produto escalar entre os dados no espaço de características, pois se tem sempre $\Phi(x_i) \bullet \Phi(x_j)$, para dois dados x_i e x_j , em conjunto. Isso é obtido com o uso de funções denominadas Kernels.

Um Kernel K é uma função que recebe dois pontos x_i e x_j do espaço de entradas e computa o produto escalar desses dados no espaço de características. Tem-se então:

$$K(x_i, x_j) = \Phi(x_i) \bullet \Phi(x_j) \quad (\text{Eq. 3.8})$$

Uma vez que $\Phi(x)$ mapeia x em um espaço dimensional maior (talvez infinito), praticamente resolve-se o problema de programação quadrático. É comum empregar a função Kernel sem conhecer o mapeamento Φ , que é gerado implicitamente. A utilização dos Kernels está, vinculada na sua simplicidade de seu cálculo e na sua capacidade de representar espaços abstratos à abrangência de sua aplicação (LORENA *et al.*, 2007).

Alguns dos Kernels mais utilizados são os polinomiais, os Gaussianos ou RBF e os Sigmoidais. Algumas destas funções são descritas através das equações:

Função kernel polinomial:

$$k(x_i, x_j) = (1 + x_i \cdot x_j)^d \quad (\text{Eq. 3.9})$$

Função kernel RBF (RBF – *Radial Basis Function*)

$$k(x_i, x_j) = \exp\left(-\gamma \|x_i - x_j\|^2\right) \quad (\text{Eq. 3.10})$$

Função kernel sigmoidal:

$$k(x_i, x_j) = \tanh(kx_i \cdot x_j - \delta) \quad (\text{Eq. 3.11})$$

Entre as funções de kernel existentes, a função de base radial RBF é a mais amplamente utilizada, pois utiliza quase toda a dimensionalidade do espaço oculto de características. Tornando possível a construção de uma superfície de decisão na forma de um hiperplano naquele espaço (região de fronteira), representada na Figura 3.1.

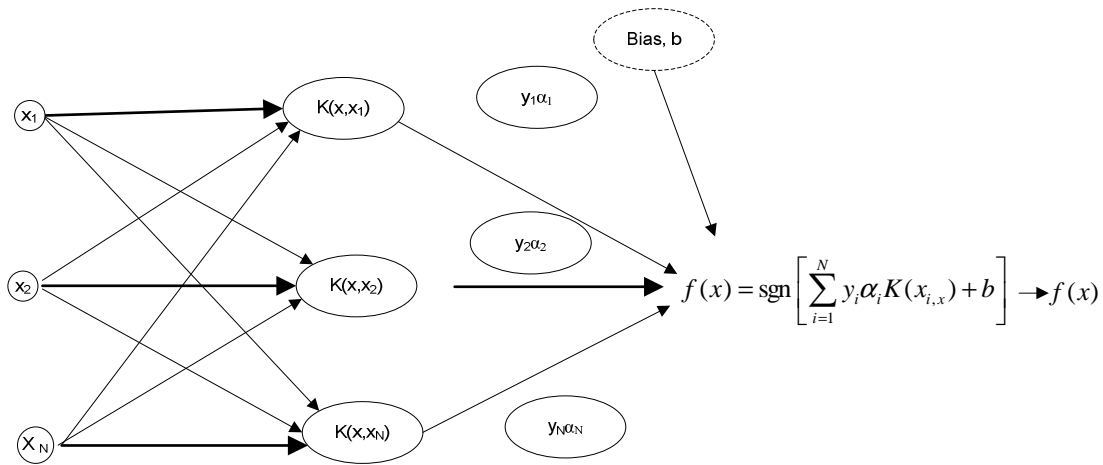


Figura 3.1 – Arquitetura do Vetor Máquina de Suporte. Entradas $x = [x_1, x_2, \dots, x_n]$. A função $f(x)$ é a decisão final entre uma combinação linear fundamentada no algoritmo kernel (não linear), saída b (bias), com vetores de suporte $[y_1\alpha_1, y_2\alpha_2 \dots y_N\alpha_N, 1]$. Adaptado de Li *et al.*, (2009).

Para um bom desempenho de generalização, a complexidade do modelo é controlada pela imposição de certas restrições sobre a construção do hiperplano de separação, que resulta na extração de uma fração dos dados de treinamento como vetores de suporte. Na máquina vetor de suporte do tipo função de base radial, o número de funções de base radial e seus centros são determinados automaticamente pelo número de vetores de suporte e seus valores, respectivamente (HAYKIN, 2001).

A implementação de uma sub-rotina para resolver problemas de classificação e de regressão foi desenvolvida por Chang e Lin (2009) denominada LIBSVM. Para o vetor máquina de suporte de regressão (SVR- *Support vector regression machines*), os dados serão transformados em um problema de classificação binário (multi-classe) (LI *et al.*, 2009).

A função de regressão pode ser calculada usando o algoritmo para resolver problemas de classificação. O primeiro passo é a conversão para classificação, dada a forma de dados $D = \{(x_i, y_i)\}_{i=1}^N$. O algoritmo linear ϵ -SVR será escrito de forma a seguir com as funções de perda, nos seguintes termos:

$$\text{Minimize} = \frac{1}{2} \|w\|^2 + \frac{C}{N} \sum_{i=1}^N L(y_i - f(x_i), \epsilon) \quad (\text{Eq. 3.12})$$

Onde C é o parâmetro de regularização pré-definido e a variável $\xi_i^{(*)}$ é introduzida como variável “solta” para definir a superfície de decisão.

$$\text{minimize: } L(w, b, \xi^{(*)}) = \frac{1}{2} \|w\|^2 + \frac{C}{N_i} \sum_{i=1}^N (\xi_i + \xi_i^*) \quad (\text{Eq. 3.13})$$

Na utilização do algoritmo v-SVR o parâmetro ε do ε -SVR é introduzido e a fórmula primária é descrita por:

$$\min_{w, b, \xi, \xi^*, \varepsilon} \frac{1}{2} w^T w + C \left(\nu \varepsilon + \frac{1}{l} \sum_{i=1}^l (\xi_i + \xi_i^*) \right) \quad (\text{Eq. 3.14})$$

Na qual,

$$\begin{aligned} (w^T \phi(x_i) + b) - z_i &\leq \varepsilon + \xi_i, \\ z_i - (w^T \phi(x_i) + b) &\leq \varepsilon + \xi_i, \\ \xi, \xi_i &\geq 0, i = 1, \dots, l, \varepsilon \geq 0. \end{aligned}$$

Para resolução do problema quadrático o v-SVR decompõe o conjunto de Multiplicadores de Lagrange em subconjuntos menores selecionando um subconjunto com tamanho variável. Com multiplicadores de Lagrange fornecendo a solução ótima ao problema dual, temos:

$$\min_{\alpha, \alpha^*} \frac{1}{2} (\alpha - \alpha^*)^T Q (\alpha - \alpha^*) + z^T (\alpha - \alpha^*) \quad (\text{Eq. 3.15})$$

Na qual,

$$\begin{aligned} e^T (\alpha - \alpha^*) &= 0, e^T (\alpha + \alpha^*) = Cl\nu, \\ 0 &\leq \alpha_i, \alpha_i^* \leq C/l, i = 1, \dots, l, \end{aligned}$$

Onde similarmente temos $e^T (\alpha + \alpha^*) = Cl\nu$ em LIBSVM, podemos considerar que $C \leftarrow C/l$, para resolver o problema de dual de solução ótima:

$$\min_{\alpha, \alpha^*} \frac{1}{2} (\alpha - \alpha^*)^T Q (\alpha - \alpha^*) + z^T (\alpha - \alpha^*) \quad (\text{Eq. 3.16})$$

Na qual,

$$\begin{aligned} e^T (\alpha - \alpha^*) &= 0, e^T (\alpha + \alpha^*) = Cl\nu, \\ 0 &\leq \alpha_i, \alpha_i^* \leq C, i = 1, \dots, l. \end{aligned}$$

A função de decisão, que é a mesma adotada no algoritmo ε -SVR, será dada por:

$$\sum_{i=1}^l (-\alpha_i + \alpha_i^*) K(x_i, x) + b \quad (\text{Eq. 3.17})$$

Sendo que os termos α_i e α_i^* otimizados a partir de multiplicadores de Lagrange, K a função de kernel aplicada e b representando os desvios *bias* (CHANG e LIN, 2009; LI *et al.*, 2009). Assim, são resolvidos os algoritmos e obtido o modelo de otimização.

Os modelos de regressão estabelecidos por Chang e Lin (2009) utilizam técnicas *Shrinking e Caching* com o objetivo de se reduzir o tempo computacional. O *Shrinking* tenta reduzir o tamanho do problema quadrático a ser resolvido eliminando os multiplicadores de Lagrange que não poderiam ser alterados com base em uma heurística e aplicando restrições da inequação. A técnica *Caching* simplesmente armazena cálculos de matrizes utilizados recentemente para utilização futuras, reduzindo parte dos cálculos de kernel realizados nas interações finais.

Entretanto, encontrar o modelo final do SVM pode ser computacionalmente muito difícil, porque ele requer a solução de um conjunto de equações não lineares. Para simplificar esta aproximação, Chang e Lin (2009) propuseram o uso de uma livreria para as máquinas de vetores de suporte LIBSVM, fornecendo todos os detalhes para a sua implementação (CHANG e LIN, 2009).

LI *et al.* (2009) apresentaram em seu artigo um breve tutorial descrevendo o uso das SVMs e o potencial desta ferramenta para previsão de dados químicos. O modelo de simulação obtido pelos autores por v-SVR foram melhores que os obtidos por PLS. Esta melhora foi atribuída principalmente à capacidade de modelagem de dados não lineares presentes nestas amostras. Em termos do uso do v-SVR que foi aplicado neste modelo de simulação, a função de kernel aplicada foi a RBF e os parâmetros ν (que representam o controle do número de vetores de suporte) e C (fator de regularização) foram maximizados a partir do algoritmo genético (GA).

Algoritmos genéticos fundamentam-se em uma analogia direta à seleção natural darwiniana aplicada em genética e é uma alternativa promissora aos métodos convencionais heurísticos. O Algoritmo Genético trabalha com um conjunto de soluções fundamentadas ‘no princípio darwinista da sobrevivência dos mais aptos’. Ou seja, o GA obtém uma solução ótima após uma série de iterações computacionais. O GA gera populações sucessivas de suplentes, que são representados por um cromossomo, ou seja, encontrar uma solução para o

problema, até que sejam obtidos resultados aceitáveis. Como vantagens, devemos salientar a capacidade deste algoritmo em lidar com grandes espaços de busca e obter a melhor solução local em relação a outros algoritmos (Figura 3.2) (HUANG e WANG, 2006).

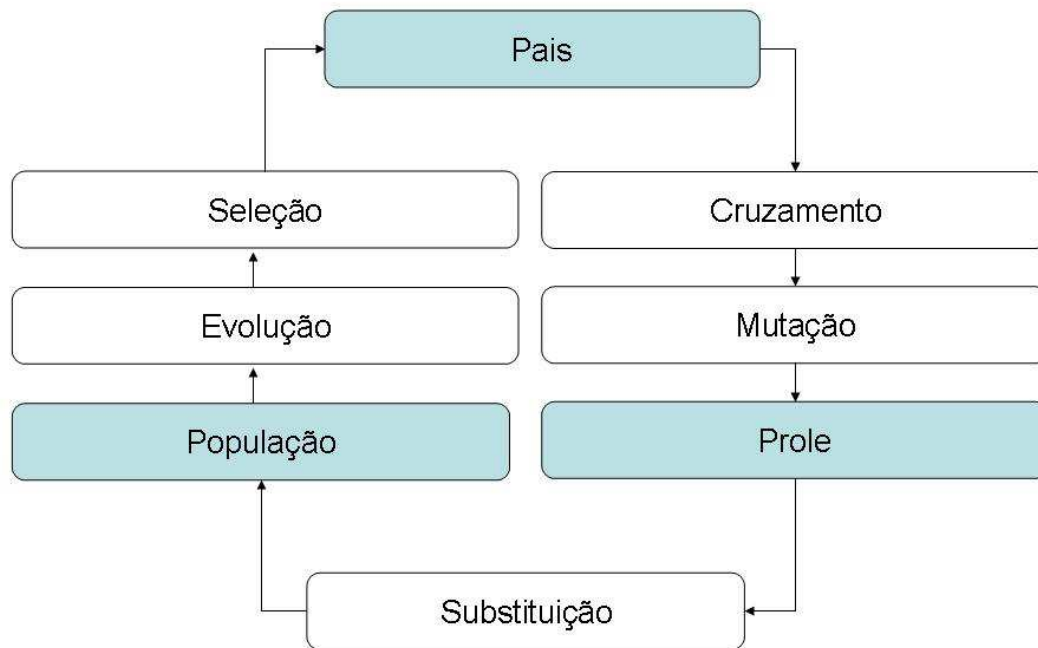


Figura 3.2 – Ciclo evolucionário aplicado no algoritmo genético.

O GA evolucionário implementado segundo Huang e Wang (2006) requer somente dois parâmetros a serem otimizados, C (parâmetro de penalização) e ν . Quando a função kernel RBF é selecionada, estes parâmetros são utilizados como *input* e otimizados com a aplicação do algoritmo, seguindo uma arquitetura representada na Figura 3.3.

A arquitetura proposta para o algoritmo genético é dada a seguir:

(1) Escalonamento dos dados (pré-processamento), com o propósito de aumentar a acurácia do SVM. Geralmente, os dados podem ser linearmente escalonados em $[-1,+1]$ ou $[0,1]$ através da seguinte equação:

$$\nu' = \frac{\nu - \min_a}{\max_a - \min_a} \quad (\text{Eq. 3.18})$$

(2) Conversão do genótipo em fenótipo. Durante esta etapa, cada parâmetro e característica do cromossomo são transferidos.

(3) Após a aplicação do algoritmo genético que converteu cada característica genética do subconjunto para o novo fenótico, a característica do subconjunto poderá ser determinada.

(4) A avaliação da resposta de cada cromossomo representado por C e v , será avaliada para a matriz de treinamento e para a matriz teste, em relação ao erro médio quadrático (MSE - *mean square error*) e ao coeficiente de correlação r^2 (*squared correlation coefficient*), calculados a partir das seguintes equações descritas por Chang e Lin (2009):

$$MSE = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^{\bar{l}} (f(x_i) - y_i)^2 \quad (\text{Eq. 3.19})$$

$$r^2 = \frac{\left(\bar{l} \sum_{i=1}^{\bar{l}} f(x_i) y_i - \sum_{i=1}^{\bar{l}} f(x)_i \sum_{i=1}^{\bar{l}} y_i \right)^2}{\left(\bar{l} \sum_{i=1}^{\bar{l}} f(x_i)^2 - \left(\sum_{i=1}^{\bar{l}} f(x)_i \right)^2 \right) \left(\bar{l} \sum_{i=1}^{\bar{l}} (y_i)^2 - \left(\sum_{i=1}^{\bar{l}} y_i \right)^2 \right)} \quad (\text{Eq. 3.20})$$

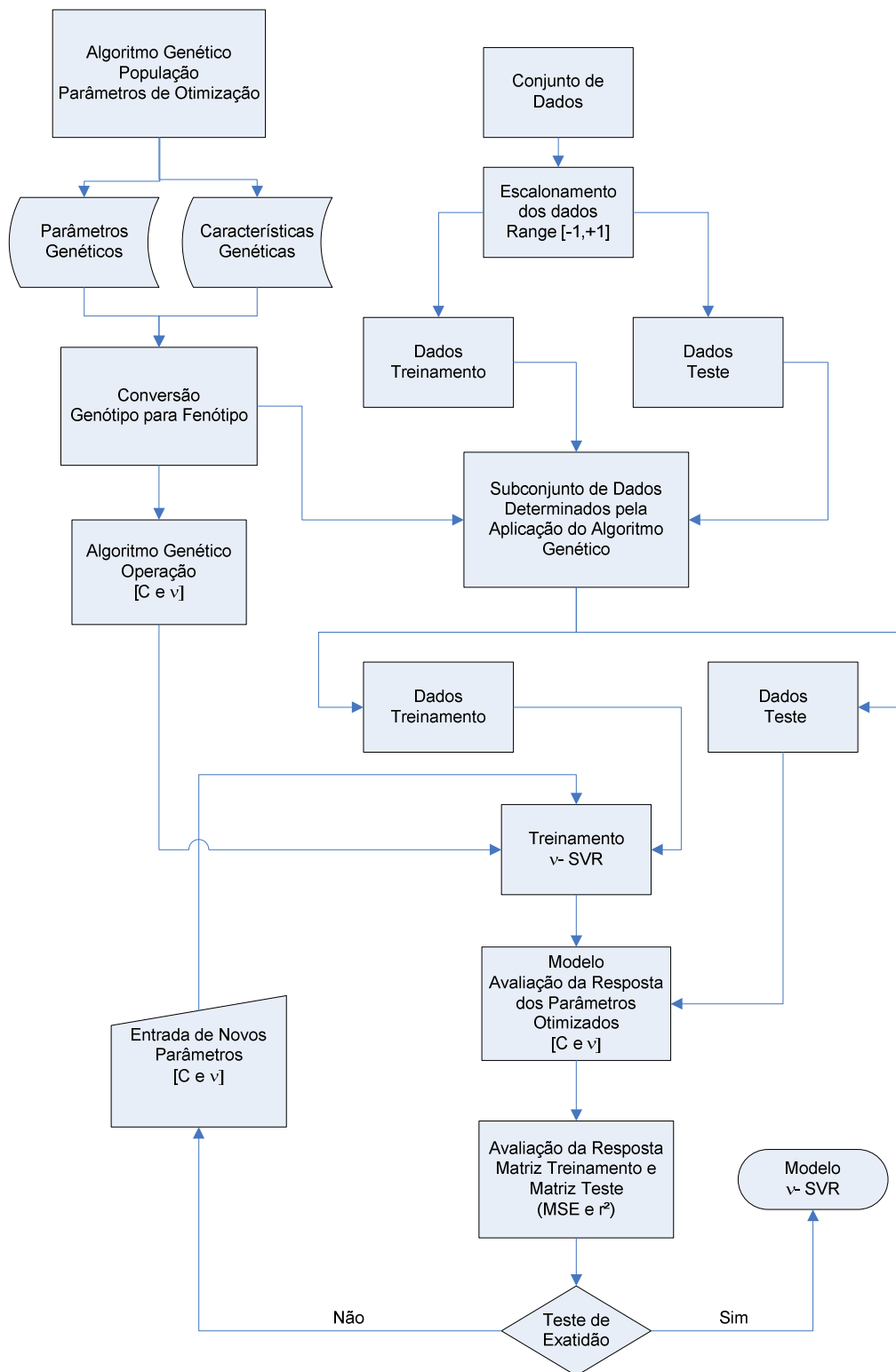


Figura 3.3 – Arquitetura proposta com aplicação de algoritmo genético para otimizar os parâmetros C e ν usados no Vetor Máquina de Suporte. Adaptado de Huang e Wang (2006).

3.2.3 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)

O método PLS foi apresentado inicialmente no final da década de 60 na área de economia, abrangendo hoje aplicações em vários campos da Química, tais como analítica, físico-química, processos industriais e análises clínicas. Neste método de regressão, a matriz dos sinais instrumentais (X), como um espectro, por exemplo, é relacionada com a matriz das variáveis dependentes (Y), como concentrações, por exemplo. As duas matrizes são decompostas simultaneamente em uma soma de n variáveis latentes (equivalentes às componentes principais no PCA). A procura de um ajuste linear provoca desvios nas direções dos *loadings*, perdendo ortogonalidade e ocasionando informações redundantes, mas que otimizam a relação linear entre os *scores*. O conjunto de *scores* e *loadings* passa a receber a denominação de Variável Latente (VL) e só então estas variáveis latentes são usadas para modelar a resposta Y. O vetor de regressão (coeficientes da regressão) indica quais descritores são importantes na resposta Y (GELADI e KOWALSKI, 1986; HOSKULDSSON, 1988; FERREIRA *et al.*, 1999).

O gráfico dos escores mostra como os compostos se agrupam com base nos descritores considerados. Os pesos indicam o quanto cada descritor contribui para a formação das novas variáveis (CPs). Geralmente, a primeira componente principal tem alta contribuição de todos os descritores, e a variância total acumulada representa o quanto a soma das variâncias das componentes principais é suficiente para uma boa descrição dos dados originais.

3.2.4 Algoritmos para Simulações de Processo

Simulação de um processo tem como objetivo prever seu comportamento sem a necessidade de realização de experimentos e testes em unidade piloto ou industrial. A simulação envolve a resolução de um modelo capaz de representar os principais aspectos do processo analisado. Este modelo pode ser fenomenológico, baseado em princípios físicos fundamentais ou estritamente empírico, baseado em dados do tipo entrada/saída medidos

diretamente no sistema real ou em uma representação equivalente em menor escala (ELJACK *et al.*, 2005).

O escopo de uma simulação pode envolver o acompanhamento do processo investigado em regime estacionário ou dinâmico. A simulação de processos em regime estacionário é uma tecnologia consolidada, sendo largamente utilizada na indústria de processos químicos e na indústria do petróleo desde a década de 60. A simulação dinâmica de processos é de uso mais recente, com aplicações na área de controle de processos e treinamento de equipes de operação (“plantas virtuais”).

O desenvolvimento de simuladores, atualmente, está a cargo de empresas especializadas, as quais utilizam tanto a abordagem modular dinâmica quanto a baseada em equações, sendo ainda o tratamento modular predominante.

Apesar das ferramentas de simulações atuais apresentarem um nível de desenvolvimento elevado, elas podem encontrar barreiras importantes na tentativa de reproduzir perfeitamente dados industriais reais. Sowell (1998) agrupa em três grandes grupos os motivos que podem limitar a acurácia das predições da simulação em relação a dados de processo reais.

O primeiro se refere a erros inerentes à simulação, originados na etapa de desenvolvimento do modelo, pois para isso são utilizadas inúmeras considerações e simplificações. Pode-se ainda incluir nessa classe a prerrogativa do processo instantâneo, ou seja, o negligenciando a dinâmica do processo.

O segundo grupo de erro apresentado pelo autor se refere aos erros referentes a informações fornecidas pela instrumentação de processo e dados de laboratório. Como consequência, os dados utilizados para calibrar e realizar a simulação podem apresentar problemas de convergência entre os dados de entrada e de saída do simulador.

O terceiro grupo responsável pela discrepância entre os valores gerados por uma simulação e os realmente fornecidos pela planta são os erros originados por uma aplicação ou construção incorreta da simulação. Assim, é preciso conhecer as variáveis críticas a serem utilizadas no programa, sabendo das suas concordâncias com o mundo real e também os seus limites de aplicação.

Em síntese, ao se utilizar uma simulação é necessário considerar alguns aspectos, como:

- Escolher o modelo termodinâmico indicando ao simulador as equações para realizar os cálculos de equilíbrio. O simulador irá selecionar modelos de entalpia, entropia e capacidade calorífica; o volume parcial molar será definido para a fase líquida; são definidas regras de mistura para as entalpias e modelos de massa específica do líquido e do vapor serão selecionados, como também os métodos de extrapolação para todas as propriedades físicas.
- Escolher os componentes e definir a mistura que potencialmente estará presente na simulação. Nesta fase, no banco de dados do simulador os componentes puros e suas propriedades físicas são recuperados; as propriedades não recuperadas são estimadas e as entalpias de mistura restantes são calculadas; os parâmetros de interação binária para os pares subcríticos também são recuperados.
- Definir pressão, temperatura e composição para determinar o estado termodinâmico da mistura. Nesta fase, o simulador irá calcular as pressões de vapor, as constantes de Henry, os coeficientes de atividade, entalpias, entropias, capacidade calorífica (dependendo da temperatura os componentes subcríticos podem ultrapassar a temperatura crítica e extrapolações para a entalpia de vaporização são realizadas) e as propriedades de transporte são calculadas.

Com a finalidade de projetar, otimizar e operar unidades de processamento de petróleo obtendo-se derivados com as características desejadas de maneira rentável, faz-se necessário o conhecimento de algumas propriedades do cru, das frações de petróleo e também dos derivados. A caracterização físico-química do petróleo é necessária para que seja definido o seu comportamento nos processos em diferentes condições operacionais, sendo também usadas como parâmetros de projeto de novas unidades, ampliações e otimização de unidades já existentes. Nesse contexto, elas são utilizadas como dados de entrada e parâmetros estimados por simuladores como Aspen plus®, PETROX®, HYSYS®, Petro-SIM®, entre outros simuladores.

Estes simuladores utilizam como propriedades de entrada os dados obtidos em laboratório, por exemplo, densidade API, curva PEV, massa molar, índice de refração, fatores de caracterização como fator de Watson, composição, ponto de fulgor, ponto de anilina, fator acêntrico, temperatura crítica, pressão crítica, volume crítico, etc.;

Podemos dividir em dois grupos as propriedades de entrada necessárias ao simulador:

- Propriedades independentes da temperatura ou obtidas em uma condição de referência: densidade API, curva PEV, massa molar, índice de refração, fatores de caracterização como fator de Watson, composição, ponto de fulgor, ponto de anilina, fator acêntrico, temperatura crítica, pressão crítica, volume crítico, etc.;
- Propriedades dependentes da temperatura: massa específica, pressão de vapor, entalpia, entalpia de vaporização, entalpia de reação, viscosidade, condutividade térmica, tensão superficial, difusividade, fugacidade, etc.

O cálculo de propriedades de um fluido como o petróleo e seus derivados não pode ser realizado para cada componente. Definindo-se os parâmetros como peso molecular, temperatura crítica e fator acêntrico para misturas complexas como o petróleo definem-se os denominados pseudocomponentes, que são na verdade um número de compostos com pontos de ebulição em uma faixa de temperatura (cortes). Para estes pseudocomponentes são atribuídos valores de parâmetros que calculam o comportamento das fases em um processo (MAIA, 2007).

Os pseudocomponentes são escolhidos de acordo com a necessidade de compor o comportamento da mistura em relação ao custo computacional e a disponibilidade dos dados. Considera-se um procedimento adequado a definição do número de cortes, ou produtos, para um determinado tipo de petróleo que será obtido. De acordo com os cortes, os pseudocomponentes são definidos no interior deste, buscando obter por meio destes uma boa representatividade do corte. Pelo fato dos pseudocomponentes virem de uma propriedade média, estes são corrigidos pela inclinação da curva no intervalo do corte considerado (MAIA, 2007).

A instabilidade no processo de refino, causada principalmente pelas deficiências existentes na caracterização de petróleos, ocasiona dificuldades na otimização dos processos

de refino. Os ensaios convencionais citados anteriormente são na sua maioria demorados e de alto custo. Um equipamento para realização da PEV custa aproximadamente 0,5 milhões de dólares sendo necessários outros 10 mil dólares em custos anuais de operação e manutenção. Além disto, cada análise PEV precisa de no mínimo de três dias para sua execução inviabilizando sua aplicação direta nas unidades de refino como geradora de informação para os simuladores de processo (SOTELO, 2006).

Neste estudo, será utilizado um software de modelagem comercial PETRO-SIM® para gerar as variáveis de otimização que influenciam o desempenho de uma unidade de destilação atmosférica de petróleo.

3.3 Experimental

3.3.1 Amostras

O conjunto total de amostras de petróleos utilizado no estudo para classificação e modelagem do Grau API e da Curva PEV foi dividido em dois subconjuntos: um de calibração e outro de validação externa, sendo 13 amostras para a calibração e 5 amostras para a validação externa, como descrita na Tabela 3.1. As amostras foram desidratadas, pois a água interfere nas medidas de fluorescência de raios-X.

Os percentuais de enxofre nas amostras variaram entre 0,085 e 0,73 % m/m e o Grau API nas amostras variaram na faixa de 19 a 53.

Alíquotas de 5 mililitros de cada amostra foram transferidas para celas apropriadas para irradiação (Chemplex®) de 27 mm de diâmetro, adaptadas com um filme de Prolener® de 2,5 µm de espessura. Todas as amostras foram irradiadas por 300 segundos, sob atmosfera de hélio.

Tabela 3.1 – Descrição do conjunto de amostras de petróleos utilizadas nos modelos de calibração e de validação.

<i>ID</i>	<i>°API</i>	<i>Enxofre (% m/m)</i>	<i>122°C/ % vol</i>	<i>162°C/ % vol</i>	<i>212°C/ % vol</i>	<i>237°C/ % vol</i>	<i>262°C/ % vol</i>	<i>287°C/ % vol</i>	<i>337°C/ % vol</i>	<i>375°C/ % vol</i>	<i>425°C/ % vol</i>	<i>475°C/ % vol</i>	<i>575°C/ % vol</i>
1	43,9	0,087	21,69	33,45	46,19	51,75	57,3	63,47	76,25	81,54	87,18	91,95	97,67
2	20,0	0,688	4,00	7,66	12,71	15,64	18,86	22,38	30,10	36,61	46,68	55,42	74,57
3	28,3	0,492	10,91	15,83	22,95	26,78	30,70	34,67	42,44	48,3	56,6	64,58	81,13
4	51,3	0,064	29,90	43,46	58,03	64,93	71,15	76,5	84,49	88,41	92,35	95,06	98,19
5	24,9	0,587	9,06	13,21	19,72	23,20	26,8	30,54	38,40	44,70	54,05	62,26	78,70
6	33,2	0,193	12,18	18,65	28,12	33,66	40,04	47,32	61,22	69,18	78,45	87,79	94,50
7	20,5	0,530	6,35	9,14	13,75	16,37	19,23	22,35	29,34	35,21	42,64	52,32	70,40
8	28,3	0,168	8,85	14,07	22,49	28,55	36,29	44,52	58,71	66,81	76,88	85,91	93,64
9	28,1	0,538	11,33	16,08	23,63	27,48	31,42	35,39	43,38	49,36	58,05	66,13	82,14
10	19,6	0,817	5,39	8,24	12,57	15,34	18,76	22,92	32,91	40,67	50,26	57,64	71,96
11	22,8	0,738	6,64	11,52	17,75	21,16	24,78	28,58	33,63	43,11	52,70	60,9	69,71
12	23,1	0,738	6,77	12,08	18,62	22,13	25,80	29,63	37,66	43,18	53,20	61,12	76,57
13	41,5	0,139	22,79	33,25	45,69	51,5	56,96	62	70,78	76,16	82,32	87,29	94,19
14	41,9	0,086	23,61	33,97	44,77	50,58	56,52	62,42	73,50	80,46	88,01	93,26	98,35
15	53,0	0,008	44,39	60,35	73,58	79,30	84,23	88,27	93,81	96,01	97,78	98,67	99,48
16	30,6	0,378	11,93	17,96	23,05	25,57	28,28	31,18	37,71	43,64	56,01	62,61	79,19
17	27,0	0,596	8,95	15,15	23,45	27,74	32,14	36,43	44,73	50,72	58,85	66,36	81,15
18	44,7	0,085	26,39	37,2	47,63	52,6	57,33	61,83	70,17	75,55	81,81	86,85	93,96

3.3.2 Determinações das Curvas PEV

O procedimento para destilação do petróleo utilizando coluna do tipo *Oldershaw* (ASTM D 2892-05) fornece dados de rendimento volumétrico e gravimétrico do petróleo obtidos na faixa de temperatura da destilação, para obtenção da PEV. A amostra é pesada e destilada na unidade de destilação, equipada com uma coluna cuja eficiência deve ser no mínimo de 14 e no máximo de 17 pratos teóricos, quando operada a refluxo total. Um dispositivo adaptado à coluna permite o recolhimento de frações de destilação, usualmente a 1-2% em volume, com medições das respectivas temperaturas de corte. Pode-se trabalhar à pressão atmosférica até 300 - 330°C, pois acima desta temperatura ocorre o craqueamento térmico, sendo necessário trabalhar sob vácuo (ASTM D 5236-03). Normalmente, trabalha-se a 10 mmHg de pressão, com a amostra aquecida até atingir a temperatura na região de 300 - 350°C, com razão de refluxo mantida em 5:1. As frações obtidas são recolhidas. Para a construção da curva, determina-se o peso e a densidade de cada fração destilada e do resíduo, sendo que esta curva tem como ordenada as temperaturas de destilação corrigidas e como abscissas os volumes percentuais acumulados corrigidos. Os resultados apresentados nesta tese foram conduzidos no CENPES (Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello – PETROBRAS).

3.3.3 Procedimento utilizado para determinação do Grau API e Enxofre Total

O Grau API foi determinado utilizando a expressão mostrada na equação:

$$^{\circ}API = \left(\frac{141.5}{\rho} \right) - 131,5 \quad (\text{Eq. 3.21})$$

Onde ρ representa o valor da densidade relativa a 15,6 °C do petróleo, determinada a partir do ASTM D 5002-99.

O teor de enxofre foi determinado utilizando o método ASTM D 4294-08^a.

3.3.4 Procedimento utilizado para as medidas obtidas por XRS

As medidas utilizando XRS foram realizadas com um espectrômetro ED-XRF compacto (MINIPAL 4 SULFUR, PANalytical) com tubo de raios-X com ânodo de prata, podendo operar com voltagem máxima de 15 kV e potencia máxima de 9W. O equipamento possui um detector (*Silicon Drift Detector*) com resolução de 145 eV - < 160 eV - 5,9 keV/2.000 cps).

3.3.5 Programas de Computador aplicados (Softwares)

Todos os modelos foram desenvolvidos a partir do software MATLAB R2008b (The mathworks Inc., Natick, MA).

Os modelos de calibração desenvolvidos com a aplicação dos algoritmos SVM e GA foram obtidos utilizando a interface denominada LIBSVM (CHANG e LIN, 2009).

Os modelos de calibração desenvolvidos com a aplicação do algoritmo PLS foram obtidos utilizando a interface PLS-Toolbox v 4.0 (Eigenvector Research Inc.).

Para a simulação, foi empregado o software PETRO-SIM® (PETRO-SIM, KBC Advanced Technologies Plc., United Kingdom).

3.4 Resultados e Discussão

A Figura 3.4 mostra o perfil dos espectros de raios-X das amostras, contendo o espalhamento L-alfa da prata, obtida entre 1.908 – 3.762 keV, perfazendo um total de 257 variáveis. Observando-se os espectros obtidos dos petróleos, nota-se o intenso espalhamento da radiação incidente sofrido por estas amostras (radiação incidente gerada pela fonte de raios-X do ânodo do tubo de Ag). Os picos de espalhamento Compton e Rayleigh do tubo de Ag aparecem como o esperado para matrizes leves.

Com o objetivo de corrigir o desvio da linha base, foi aplicada em todos os espectros obtidos a correção de sinal MSC (Multiplicative Signal Correction) (Figura 3.5).

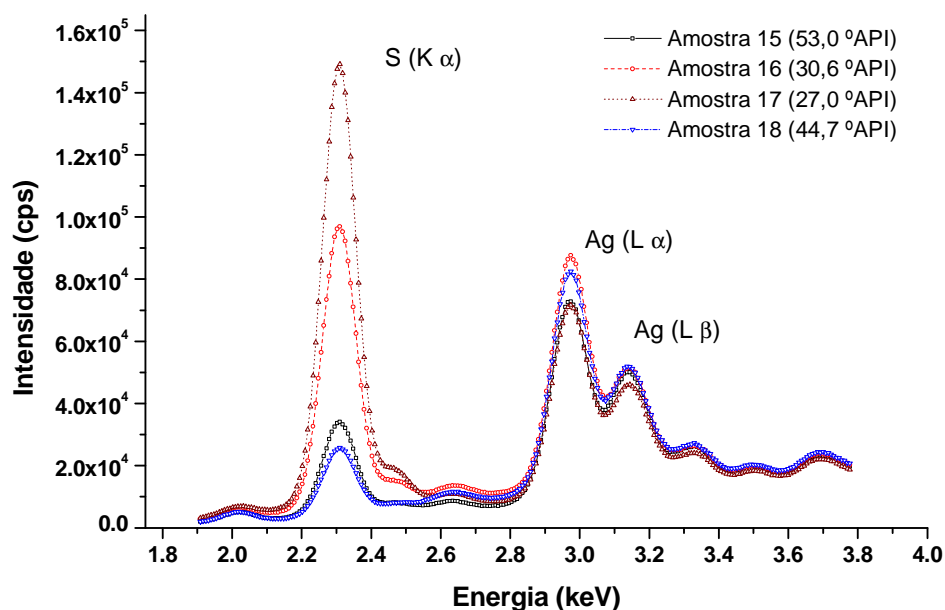


Figura 3.4 – Sobreposição dos espectros das amostras de petróleo por EDXRF.

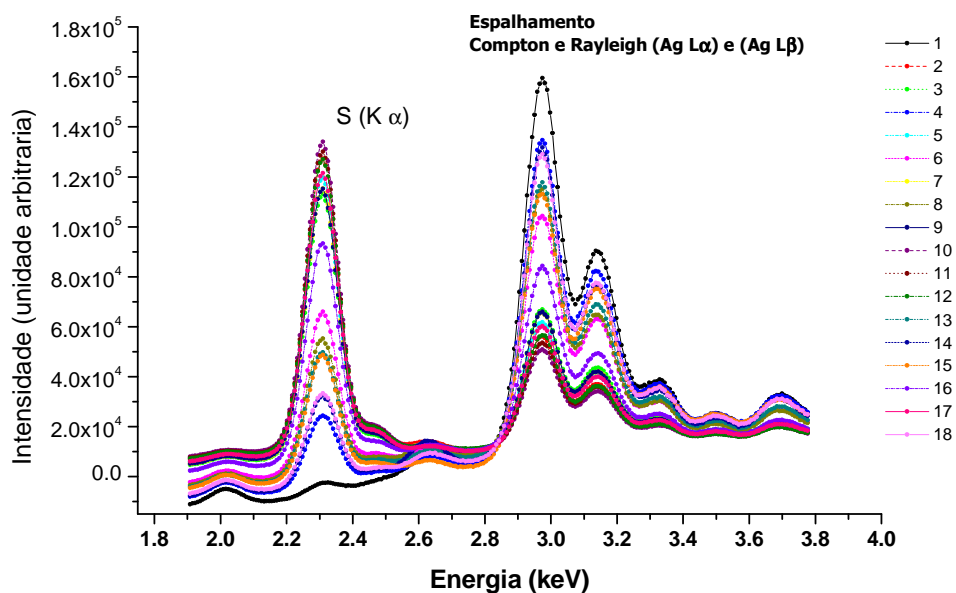


Figura 3.5 – Espectros do conjunto de amostras de petróleo utilizadas na calibração após o pré-processamento.

Na construção dos modelos através das máquinas de vetor de suporte aplicando o LIBSVM, é necessário definir o parâmetro de entrada ν -SVR, além das matrizes de espectros e dos vetores das propriedades de interesse para ambos os conjuntos: calibração e previsão.

Os conjuntos de calibração (Treinamento) e de validação (Teste Dados 1) foram obtidos a partir do algoritmo Kennard-Stone, bastante conhecido no campo da quimiometria, que faz uma seleção de amostras de maneira uniforme, dentro do campo amostral (CORREIA e FERREIRA, 2007). Este algoritmo inicia-se com a seleção da amostra mais próxima (ou mais distante, dependendo da escolha do usuário) do ponto central. Então é selecionada a amostra que possuir maior distância euclidiana em relação à primeira. Esta amostra é então retirada do conjunto e a próxima amostra a ser selecionada é aquela que possuir maior distância euclidiana da anterior, e assim sucessivamente até o número de amostras a ser separado, que foi definido pelo usuário, ser alcançado (DASZYKOWSKI *et al.*, 2007).

Para o tratamento dos dados as amostras foram separadas em dois grupos através do algoritmo de Kennard-Stone, 13 amostras para a calibração e 5 amostras para a validação (Tabela 3.2). O atributo levado em conta pelo algoritmo Kennard-Stone foi o grau API.

Tabela 3.2 – Descrição dos conjuntos de amostras de petróleos utilizadas nos modelos.

<i>Treinamento (Calibração)</i>		<i>Teste 1 (Validação)</i>	
ID	Grau API	ID	Grau API
1	53,0	14	43,9
2	19,6	15	28,3
3	33,2	16	24,9
4	41,9	17	20,5
5	30,6	18	43,9
6	28,1		
7	41,5		
8	51,3		
9	20,0		
10	28,3		
11	27,0		
12	22,8		
13	44,7		

Para avaliar os modelos obtidos, foi utilizado mais um conjunto de amostras para teste (Teste 2), apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Descrição do conjunto de amostras de petróleos utilizadas no segundo grupo de teste

<i>ID</i>	<i>Grau API</i>	<i>122°C/ % vol</i>	<i>212°C/ % vol</i>	<i>262°C/ % vol</i>	<i>337°C/ % vol</i>	<i>375°C/ % vol</i>	<i>425°C/ % vol</i>	<i>475°C/ % vol</i>	<i>575°C/ % vol</i>
19	14,70	1,19	5,64	7,05	18,89	21,40	40,10	54,40	71,10
20	51,00	45,10	73,74	87,80	99,00	99,90	100,0	100,0	100,0
21	25,10	6,70	18,62	25,81	37,67	43,98	53,10	61,12	76,57
22	19,10	5,72	15,05	20,15	30,00	36,22	51,68	55,45	70,17

O algoritmo genético (GA-SVM) foi aplicado para otimizar os parâmetros C e v com o objetivo de se obter modelos com boa capacidade de generalização. A função RBF foi escolhida devido à sua capacidade de modelagem de dados não-lineares e calculada através da equação 3.10 (CHANG e LIN, 2009).

A qualidade dos modelos obtidos por LIBSVM é verificada através de cálculos de MSE e R^2 para o conjunto de calibração (treinamento) e de validação (teste).

Ao compararmos os resultados para cada propriedade do petróleo em relação aos métodos de referência, temos para o Grau API a precisão estabelecida de 0,5 °C para reprodutibilidade. Considerando a precisão estabelecida para os percentuais volumétricos da curva PEV, as normas estabelecem a precisão para o limite de reprodutibilidade para os percentuais volumétricos

Ao compararmos os resultados para cada propriedade do petróleo em relação aos métodos de referência, temos para o Grau API a precisão estabelecida de 0,5° C para reprodutibilidade. A precisão estabelecida para os percentuais volumétricos da curva PEV, as normas estabelecem a precisão para o limite de reprodutibilidade para os percentuais volumétricos (Tabela 3.4).

Tabela 3.4 – Reprodutibilidade dos métodos ASTM D 2892 e ASTM D 5236

<i>ASTM D 2892</i>		<i>ASTM D 5236-03</i>	
Pressão (atmosférica)	1,2 (Vol.%)	10 (Vol.%)	16,9
Pressão (vácuo)	1,5 (Vol.%)	30 (Vol.%)	13,5
		50 (Vol.%)	14,2
		70 (Vol.%)	11,4
		80 (Vol.%)	5,1
		90 (Vol.%)	4,4

Nas Figuras 3.6 a 3.16, são apresentados os gráficos de correlação entre os valores de referência e os valores previstos pelo modelo LIBSVM para a quantificação do Grau API e dos rendimentos volumétricos da curva PEV dos conjuntos de calibração (Treinamento) e validação (Teste Dados 1).

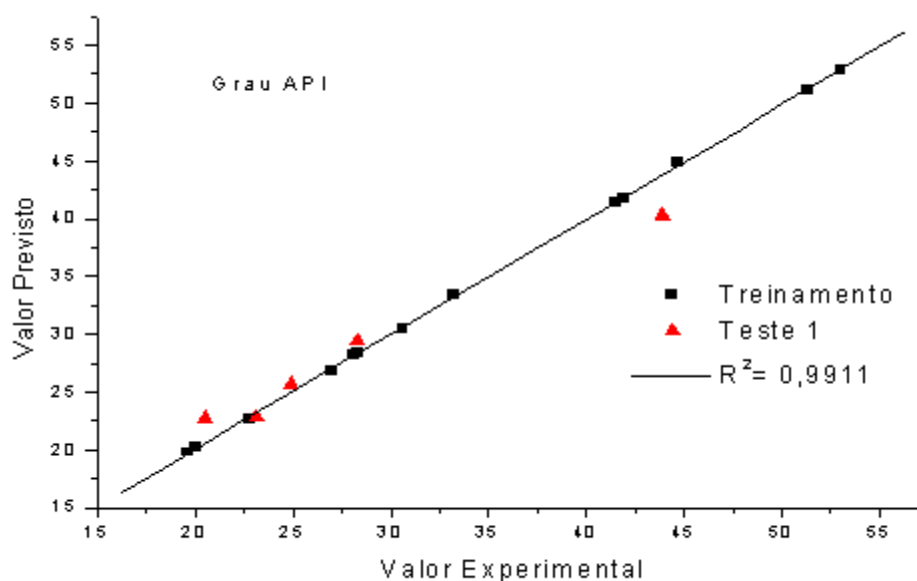


Figura 3.6 – Comparação entre os resultados obtidos pelos modelos LIBSVM e os valores experimentais para o Grau API para a matriz de treinamento e a matriz de validação.

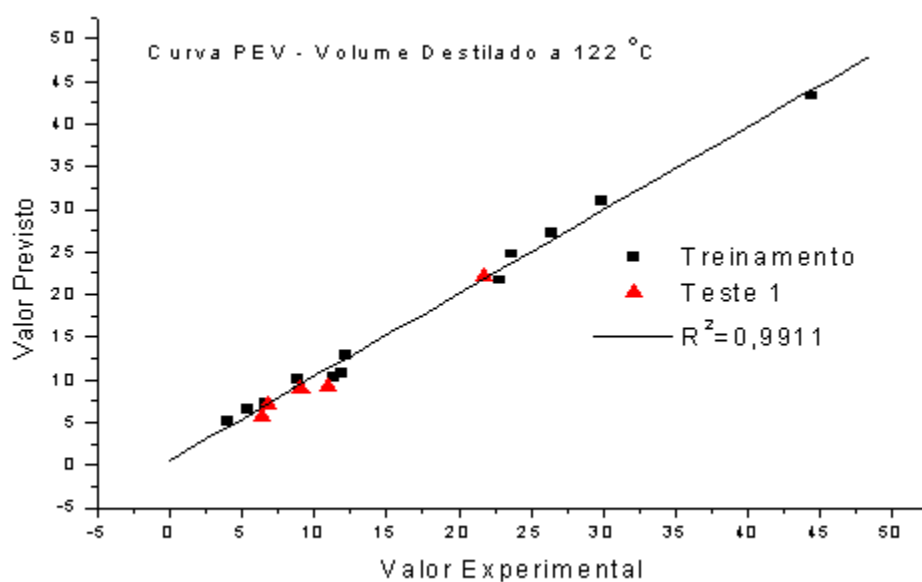


Figura 3.7 – Comparação entre os resultados obtidos pelos modelos LIBSVM e os valores experimentais para os percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 122 °C).

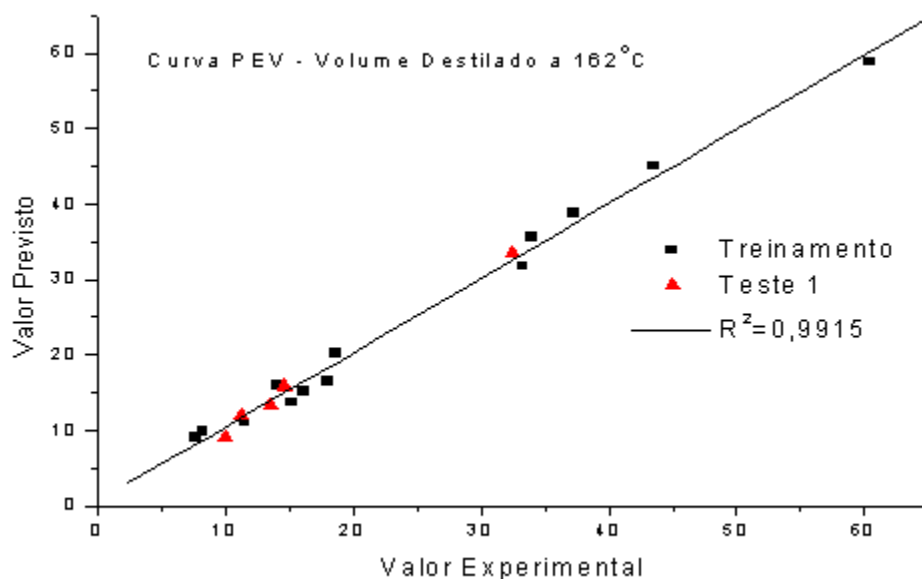


Figura 3.8 – Comparação entre os resultados obtidos pelos modelos LIBSVM e os valores experimentais para os percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 162 °C).

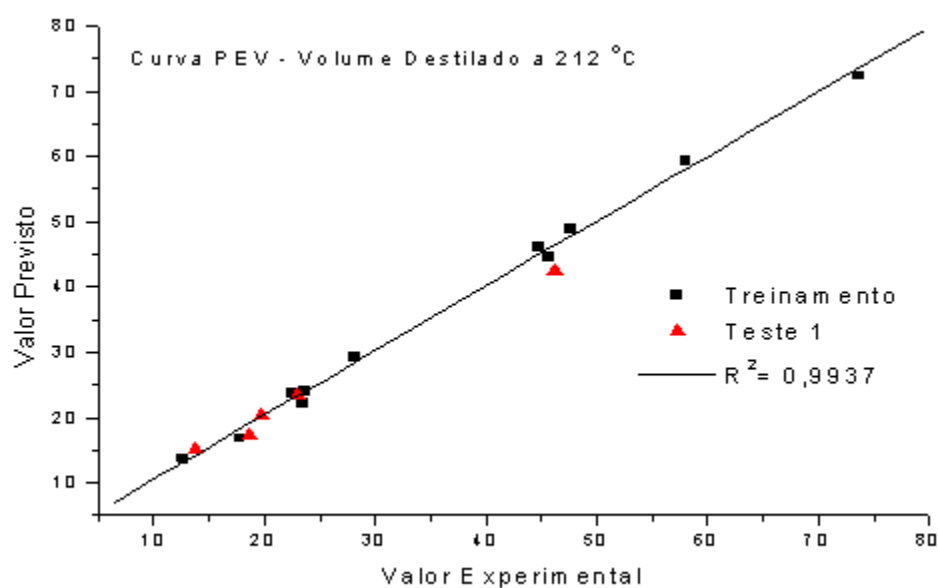


Figura 3.9 – Comparação entre os resultados obtidos pelos modelos LIBSVM e os valores experimentais para os percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 212 °C).

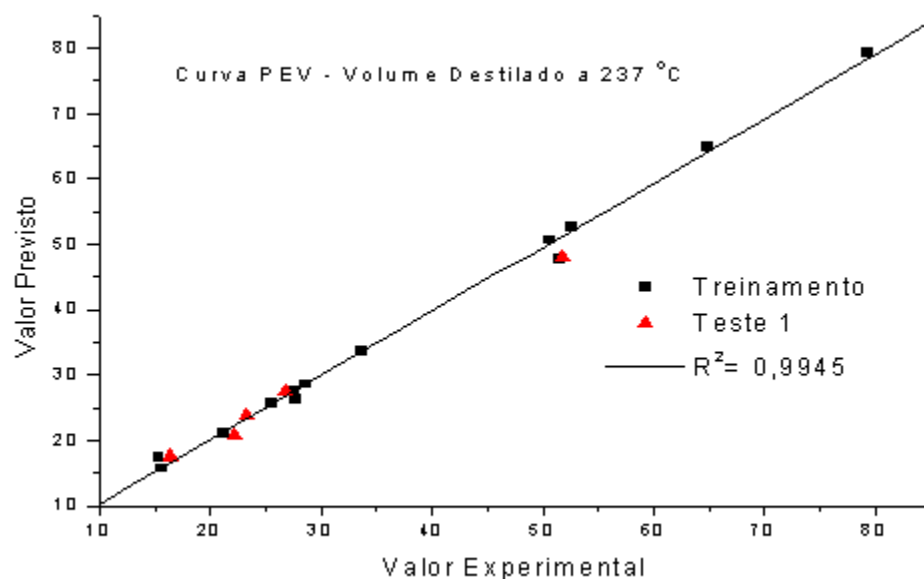


Figura 3.10 – Comparação entre os resultados obtidos pelos modelos LIBSVM e os valores experimentais para os percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 237 °C).

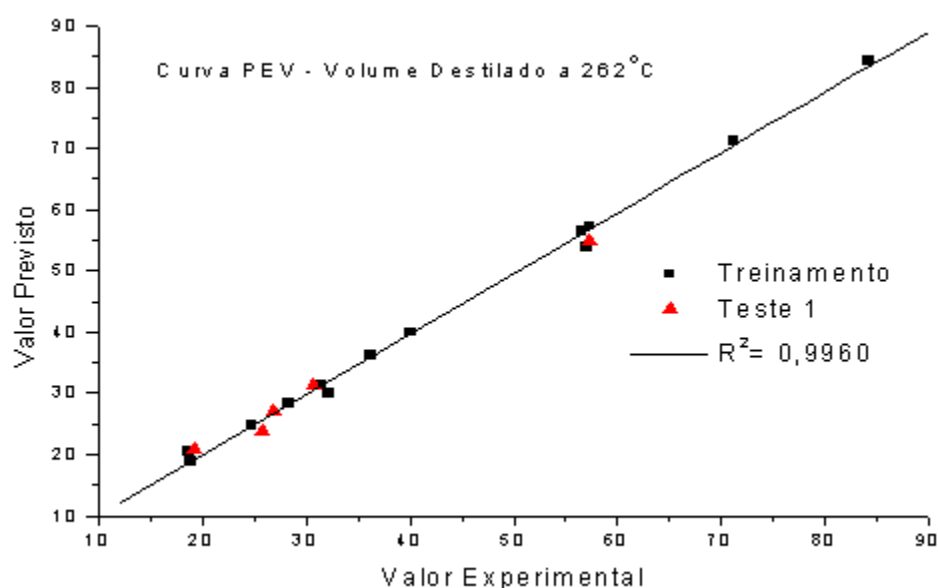


Figura 3.11 – Comparação entre os resultados obtidos pelos modelos LIBSVM e os valores experimentais para os percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 262 °C).

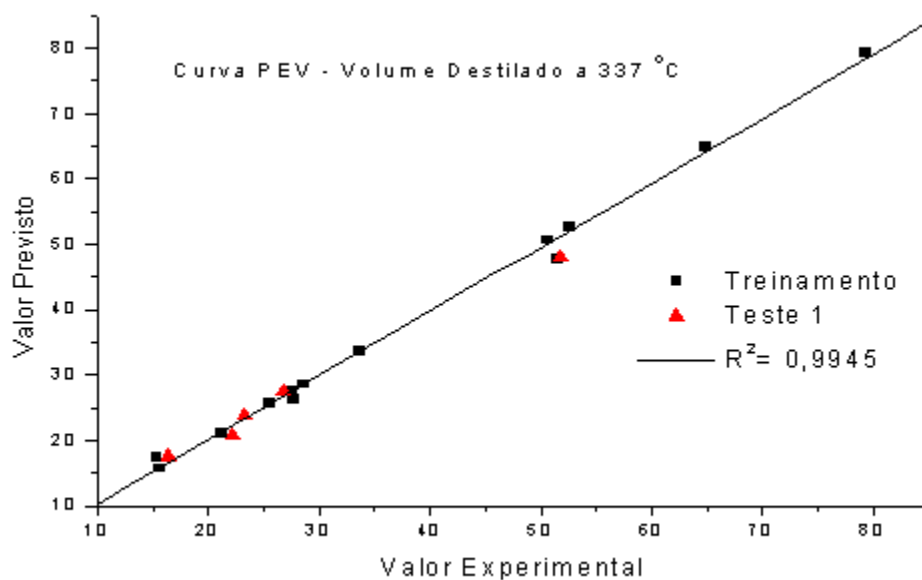


Figura 3.12 – Comparação entre os resultados obtidos pelos modelos LIBSVM e os valores experimentais para os percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 337 °C).

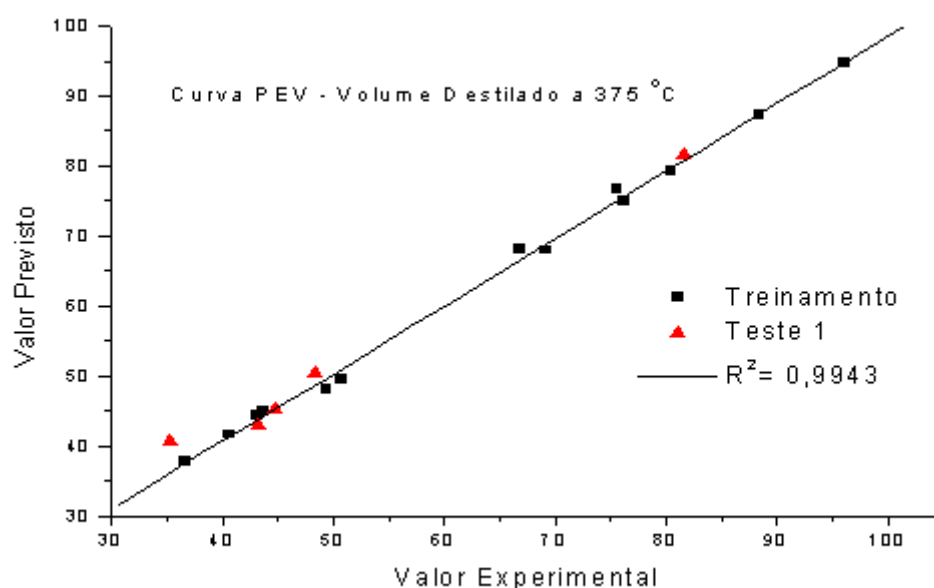


Figura 3.13 – Comparação entre os resultados obtidos pelos modelos LIBSVM e os valores experimentais para os percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 375 °C).

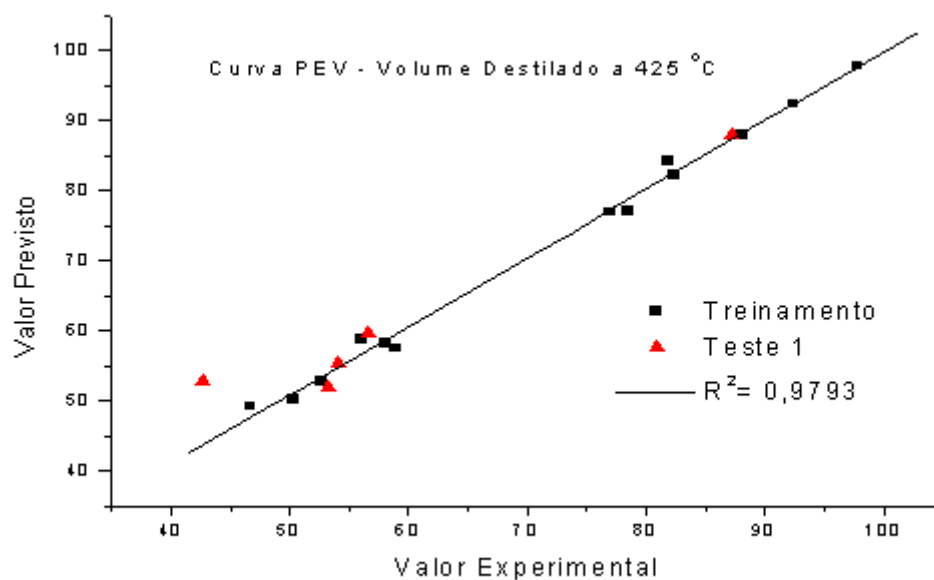


Figura 3.14 – Comparação entre os resultados obtidos pelos modelos LIBSVM e os valores experimentais para os percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 425 °C).

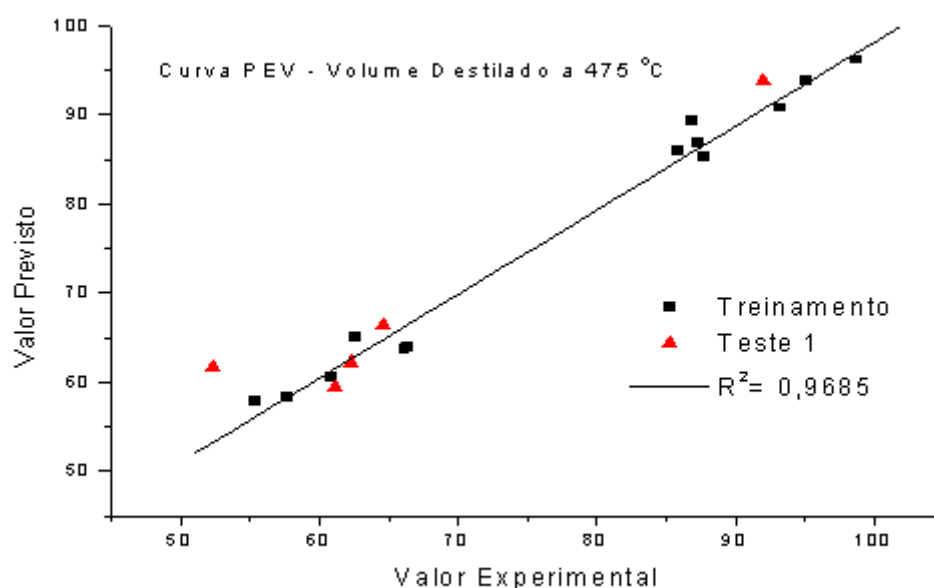


Figura 3.15 – Comparação entre os resultados obtidos pelos modelos LIBSVM e os valores experimentais para os percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 475 °C).

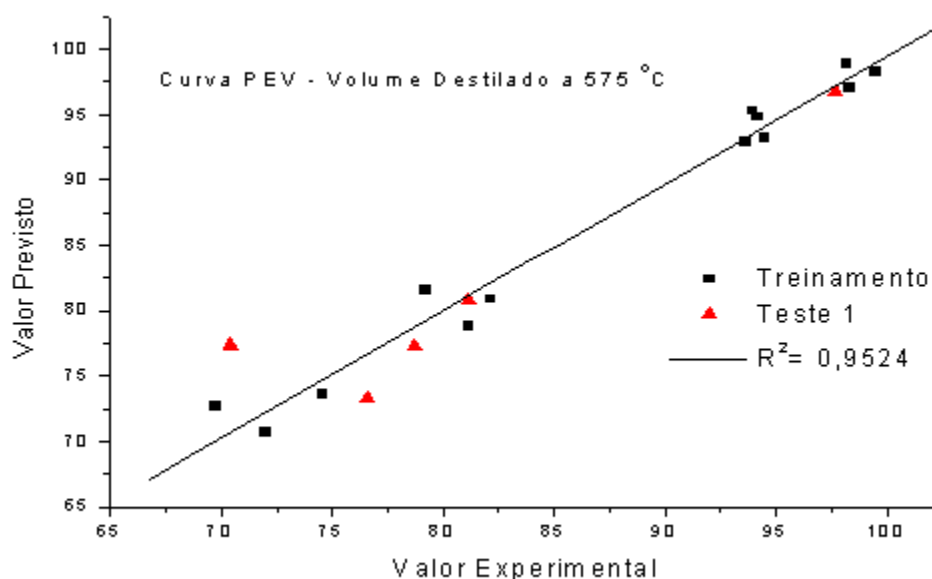


Figura 3.16 – Comparação entre os resultados obtidos pelos modelos LIBSVM e os valores experimentais para os percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 575 °C).

Para verificar o desempenho dos modelos propostos, foram avaliados os valores da raiz quadrada do erro quadrático médio (RMSE – do inglês, *Root Mean Square Error*), e o Erro Relativo (E). Tais valores expressam a exatidão do modelo, ou seja, a proximidade entre o valor calculado pelo modelo y_p e o valor real ou obtido pelo método de referência y_r . Os erros são definidos como:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_p - y_r)^2}{n}} \quad (\text{Eq.22})$$

$$E = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_p - y_r)^2}{\sum_{i=1}^n (y_r)^2}} \times 100 \quad (\text{Eq.23})$$

Onde y_p é o valor previsto, y_r é o valor real e n , o número de amostras.

O parâmetro RMSEC (do inglês, *Root Mean Square Error of Calibration*) é o RMSE calculado a partir das amostras de calibração, isto é, uma medida do erro da modelagem. O parâmetro RMSECV (do inglês, *Root Mean Square Error of Cross Validation*) é calculado a partir das amostras da validação cruzada e RMSEP (do inglês, *Root Mean Square Error of Prediction*) das amostras do conjunto de previsão.

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.5 para os modelos utilizando LIBSVM proposto por Chang e Lin (2009). Para confirmar se os RMSEPs obtidos nos diferentes modelos apresentavam diferenças significativas, nos dois conjuntos de validação foi utilizado o teste F (Tabela 3.6).

Tabela 3.5 – Resultados obtidos pelos modelos LIBSVM em relação ao RMSEP de treinamento e de teste e os parâmetros C e ν de otimização.

<i>Propriedade</i>	<i>RMSE Treinamento</i>	<i>RMSEP Teste 1</i>	<i>E</i>	<i>R²</i>	<i>C</i>	<i>ν</i>
°API	0,1547	1,9999	0,6818	0,9911	59,69	0,3292
% v/v a 122°C	0,9828	0,8723	0,7086	0,9918	29,69	0,3392
% v/v a 162°C	1,4370	0,8957	0,4899	0,9915	29,69	0,3392
% v/v a 212°C	1,0695	1,9676	0,7348	0,9937	42,04	0,3092
% v/v a 237°C	1,2486	1,8540	0,6053	0,9945	26,82	0,8232
% v/v a 262°C	1,1113	1,5872	0,4589	0,9960	26,82	0,7292
% v/v a 287°C	0,9186	1,7083	0,4399	0,9964	26,82	0,7292
% v/v a 337°C	1,2486	1,8540	0,6053	0,9945	26,82	0,8200
% v/v a 375°C	1,1874	2,6006	0,4900	0,9943	59,69	0,3000
% v/v a 425°C	1,3610	4,7934	0,7907	0,9793	29,69	0,6292
% v/v a 475°C	1,9853	4,4015	0,4384	0,9685	46,61	0,2920
% v/v a 575°C	1,5634	3,5224	0,4327	0,9524	59,69	0,3392

Tabela 3.6 – Resultados obtidos na avaliação da qualidade pelo modelo LIBSVM para os dois conjuntos de validação externa e Test -F para comparação entre os valores experimentais e os previstos (nível de confiança de 95% - $F_{critico} = 3,43$).

<i>Propriedades</i>	<i>MSE Teste Dados 1</i>	<i>R²</i>	<i>MSE Teste Dados 2</i>	<i>R²</i>	<i>RMSEP Teste Dados 1</i>	<i>RMSEP Teste Dados 2</i>	<i>F_c</i>
°API	0,0036	0,9830	0,0013	0,9934	1,58	1,22	1,18
% v/v a 122°C	0,0004	0,9836	0,0017	0,9926	0,87	1,67	1,05
% v/v a 212°C	0,0010	0,9914	0,0022	0,9895	1,97	2,90	1,09
% v/v a 262°C	0,0006	0,9920	0,0016	0,9912	2,65	1,59	1,01
% v/v a 337°C	0,0017	0,9775	0,0011	0,9970	2,64	2,20	1,00
% v/v a 375°C	0,0019	0,9861	0,0039	0,9990	2,60	3,70	1,11
% v/v a 425°C	0,0088	0,9373	0,0037	0,9874	4,79	3,12	1,08
% v/v a 475°C	0,0104	0,9210	0,0020	0,9944	1,95	4,40	1,06
% v/v a 575°C	0,0140	0,8516	0,0071	0,9764	3,52	2,51	1,22

O PLS foi aplicado com os dados correspondentes aos valores de intensidade (variáveis independentes, x) e os dados das propriedades grau API e da curva PEV (variáveis dependentes, y) (Tabela 3.3).

Na primeira etapa do procedimento multivariado, grande parte da variância dos dados pode ser representada por um pequeno número de novas variáveis (VL), as quais surgem da combinação linear das variáveis originais.

O melhor modelo é sempre escolhido de modo a otimizar o ajuste de calibração e sua capacidade preditiva simultaneamente, para que não ocorra nem o sobreajuste nem a falta de ajuste do modelo selecionado.

Para definir o melhor número de variáveis latentes (VLs), foi aplicado o método de validação interna cruzada (*leave one out*). Este procedimento é repetido para todas as amostras e um erro médio é calculado, sendo adotado como critério o menor RMSECV que é a capacidade do modelo prever novas amostras. Para os modelos construídos, o número de VLs foi determinado com base nos gráficos de RMSEC *versus* VL de cada propriedade estudada. O comportamento típico para esses gráficos é a observação de um mínimo ou um patamar, que indica a melhor dimensionalidade do modelo de regressão, ou seja, o melhor número de VL que produziu o menor erro de previsão sem perda significativa da variância dos dados.

Foram construídos doze modelos e os resultados obtidos com os valores para os erros de previsão (RMSEP) e das respectivas variáveis latentes são apresentados na Tabela 3.7. No Apêndice desta tese são mostrados os gráficos dos valores experimentais *versus* valores previstos de todos os modelos obtidos com os respectivos valores do coeficiente de correlação (R^2), que é a inclinação da reta do gráfico dos valores reais e previstos pelo modelo.

Tabela 3.7 – Resultados obtidos pelos modelos PLS em relação ao RMSEC, RMSECV, RMSEP, coeficiente de correlação (R^2) e variáveis latentes utilizadas (VL).

<i>Propriedade</i>	<i>RMSEC</i>	<i>RMSECV</i>	<i>RMSEP</i>	<i>R²</i>	<i>VL</i>
°API	2,1261	3,1562	0,8645	0,992	3
% v/v a 122°C	1,6065	6,5591	4,2741	0,831	5
% v/v a 162°C	2,0999	8,1687	5,3187	0,877	5
% v/v a 212°C	2,0027	7,6384	5,4564	0,930	5
% v/v a 237°C	1,7701	6,7494	4,7934	0,959	5
% v/v a 262°C	4,4184	6,6752	2,2168	0,978	3
% v/v a 287°C	4,0711	5,8833	2,5136	0,970	3
% v/v a 337°C	5,1040	6,0084	5,0149	0,900	2
% v/v a 375°C	4,7362	5,4935	5,2818	0,906	2
% v/v a 425°C	3,6239	4,1882	6,2988	0,860	2
% v/v a 475°C	4,0098	4,6008	5,5473	0,868	2
% v/v a 575°C	3,2711	3,9140	3,8575	0,830	2

Para confirmar se os RMSEPs obtidos nos diferentes modelos eram significativamente diferentes foi utilizado o teste F. Para que os valores de RMSEP apresentados na Tabela 3.8 sejam considerados estatisticamente semelhantes, $F_{\text{calculado}}$ (F_c) deve ser igual ou menor que $F_{\text{teórico}}$ (F_t).

O grau de ajuste do modelo com o conjunto de dados em questão é definido como:

$$F_{c(v_1, v_2)} = \frac{RMSEP_1^2}{RMSEP_2^2} \quad (\text{Eq.24})$$

Onde, $RMSEP_1$ e $RMSEP_2$ são os erros médios quadráticos de previsão para os modelos 1 e 2, respectivamente e v é o número de graus de liberdade.

Os valores de F_c devem ser comparados com o valor de F_t disponível em tabelas estatísticas, levando em consideração o número de graus de liberdade de ambos os conjuntos de dados.

Tabela 3.8 – Valores de F calculados com 95% de confiança, para os erros de previsão das propriedades Grau API e curva PEV, empregando o modelo LIBSVM e PLS.

<i>Propriedades</i>	<i>RMSEP(LIBSVM)</i>	<i>RMSEP (PLS)</i>	<i>F_c</i>	<i>F_t</i>
°API	1,9999	0,8645	5,35	6,39
% v/v a 122°C	0,8723	4,2741	24,01	6,39
% v/v a 162°C	0,8957	5,3187	35,26	6,39
% v/v a 212°C	1,9676	5,4564	7,69	6,39
% v/v a 237°C	1,8540	4,7934	6,68	6,39
% v/v a 262°C	1,5872	2,2168	1,95	6,39
% v/v a 287°C	1,7083	2,5136	2,16	6,39
% v/v a 337°C	1,8540	5,0149	7,32	6,39
% v/v a 375°C	2,6006	5,2818	4,12	6,39
% v/v a 425°C	4,7934	6,2988	1,73	6,39
% v/v a 475°C	4,4015	5,5473	1,58	6,39
% v/v a 575°C	3,5224	3,8575	1,20	6,39

Após a realização do teste F, os resultados mostrados na Tabela 3.8 indicam que os modelos construídos por PLS apresentaram valores que são estatisticamente diferentes com 95% de confiança para os percentuais volumétricos obtidos nas temperaturas de 122, 162, 212, 237 e 337°C.

O melhor desempenho do LIBSVM em relação ao PLS para todas as propriedades analisadas deve-se principalmente aos menores valores obtidos em relação aos erros relativos na previsão dos percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para os modelos LIBSVM. Como podem ser observados na tabela 3.5, os resultados mostram o melhor desempenho nos modelos aplicando LIBSVM em relação aos resultados pelos modelos fundamentados em mínimos quadrados parciais (PLS), que pode ser atribuído ao alto poder de generalização, pois a complexidade dos dados é um dos fatores determinantes da necessidade de soluções quadráticas de otimização.

Após o desenvolvimento dos modelos e de suas respectivas validações, foi testada a resposta do simulador e, neste caso, foi escolhido o software *Petro-SIM*[®], com relação à representação dos dados de entrada. Os dados de entrada foram o Grau API e os percentuais volumétricos obtidos na faixa de 122 – 575°C, obtidos pelos modelos desenvolvidos

(LIBSVM). Foram avaliadas cinco amostras, uma do conjunto de calibração e quatro amostras do conjunto de validação (Tabela 3.1), com o propósito de avaliar a performance da caracterização da carga através dos cálculos internos do simulador com os dados do modelo em relação ao valor experimental.

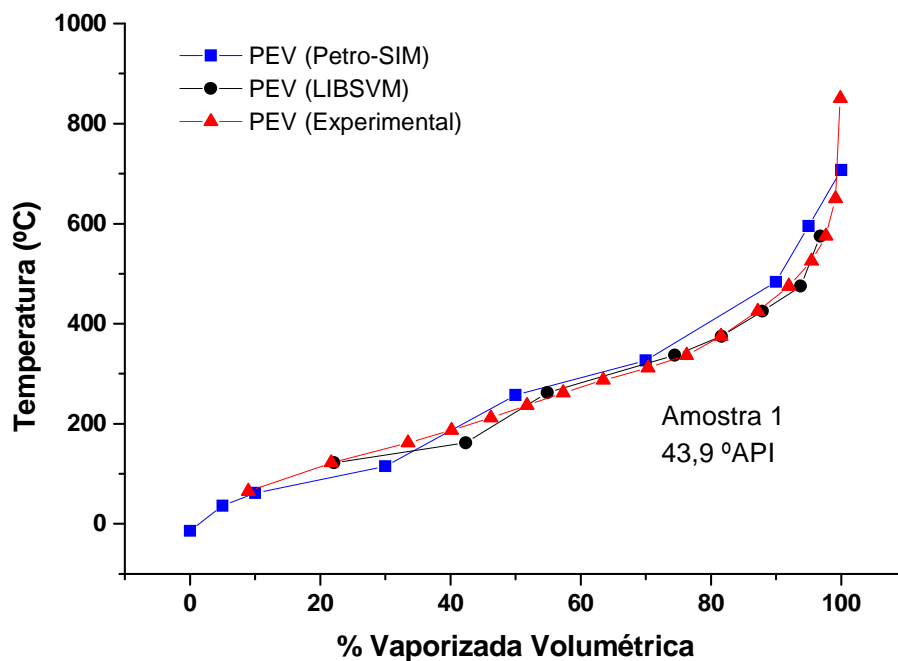


Figura 3.17 – Comparação entre os resultados da curva PEV (experimental) com os resultados obtidos pelo simulador *Petro-SIM*® e dos obtidos a partir do modelo LIBSVM para amostra 1.

Na Figura 3.17 verifica-se que os resultados obtidos pelo simulador não apresentaram variação significativa, no que se refere ao tipo de corte adotado (autocorte do simulador de processo e sistema de corte por entrada do usuário). Para este caso, os dados de entrada foram obtidos a partir dos modelos desenvolvidos (LIBSVM).

As respostas dos dois métodos foram semelhantes e os pseudocomponentes gerados a partir do *software* acompanham a PEV calculada para o petróleo leve, acompanhando inclusive a distribuição de frações leves (parte inicial do volume destilado).

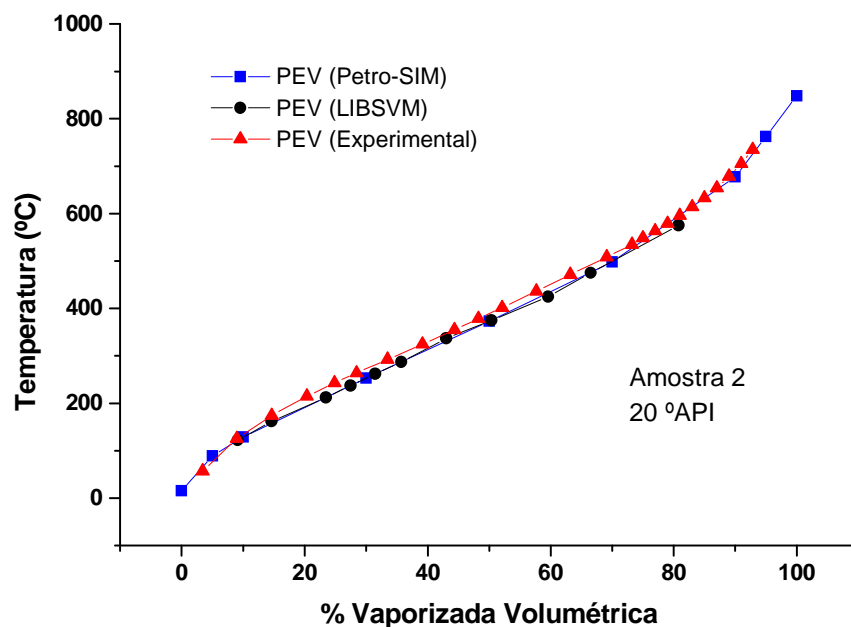


Figura 3.18 – Comparação entre os resultados da curva PEV (experimental) com os resultados obtidos pelo simulador *Petro-SIM*® e dos obtidos a partir do modelo LIBSVM para amostra 2.

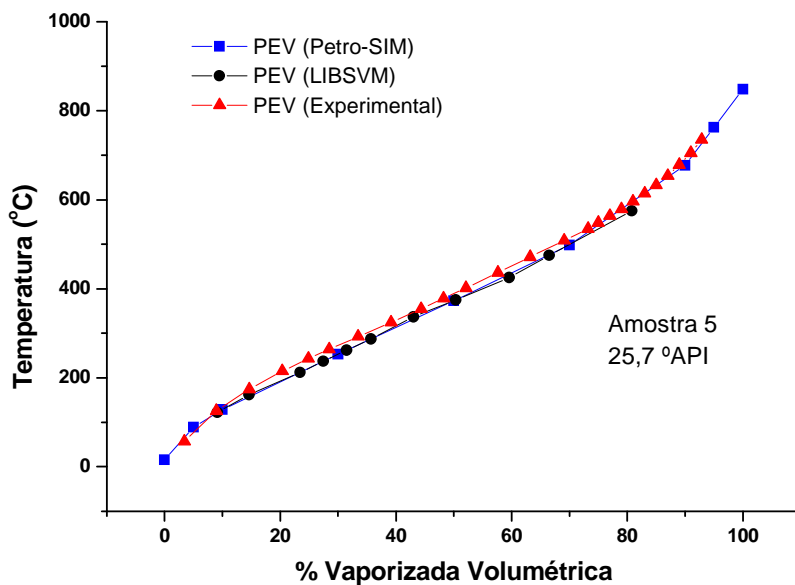


Figura 3.19 – Comparação entre os resultados da curva PEV (experimental) com os resultados obtidos pelo simulador *Petro-SIM*® e dos obtidos a partir do modelo LIBSVM para amostra 5.

Nas Figuras 3.18 e 3.19, também foi observado que os pseudocomponentes gerados a partir do *software* acompanham as curvas PEV calculadas para os petróleos classificados como médio (Capítulo 2), na distribuição de frações leves (parte inicial do volume destilado) como para a distribuição das frações pesadas (parte final do volume destilado). As curvas PEV obtidas pelo simulador para esta amostra em relação aos dados de entrada obtidos a partir dos modelos desenvolvidos não apresentaram variações significativas.

Para estes dois petróleos apresentados, a implementação foi satisfatória. Os pseudocomponentes foram distribuídos de acordo com seu ponto de ebulição normal, e sua fração volumétrica, juntamente com a curva PEV calculada a partir dos dados de entrada considerados para o cálculo dos mesmos.

Observa-se ainda, que os resultados obtidos pelos modelos permitiram gerar no simulador dados com ajustes adequados aos valores obtidos nas curvas PEV experimental, mesmo para regiões de baixas temperaturas, que são afetadas pelo condicionamento das amostras, provocando perda das frações leves.

Neste estudo foram consideradas outras amostras de petróleos classificados como médio, que apresentaram variação significativa, no que se refere ao tipo de corte adotado (autocorte do simulador de processos e sistema de corte por entrada do usuário). As respostas obtidas com a entrada de dados geradas pelos modelos LIBSVM não apresentaram perda de reprodutibilidade dos dados em relação à PEV experimental. As Figuras 3.20 a 3.22, apresentam os dados fornecidos ao simulador de processo e as curvas geradas a partir destes dados.

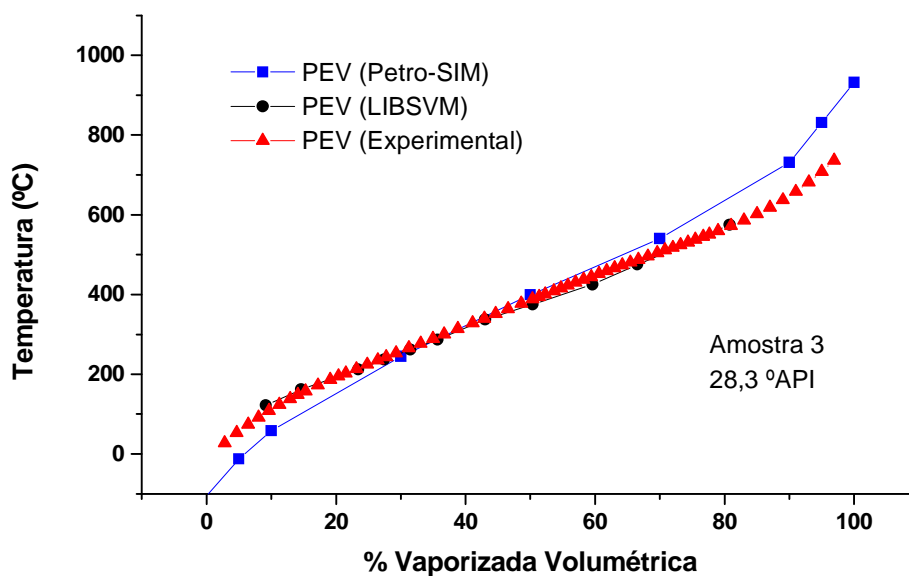


Figura 3.20 – Comparação entre os resultados da curva PEV (experimental) com os resultados obtidos pelo simulador *Petro-SIM*® e dos obtidos a partir do modelo LIBSVM para amostra 3.

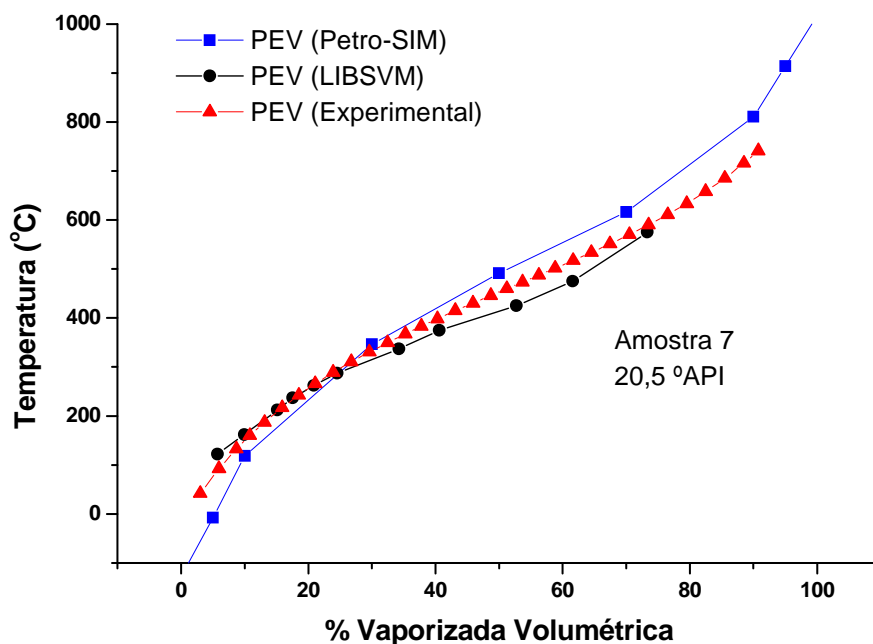


Figura 3.21 – Comparação entre os resultados da curva PEV (experimental) com os resultados obtidos pelo simulador *Petro-SIM*® e dos obtidos a partir do modelo LIBSVM para amostra 7.

Nas Figuras 3.20 e 3.21, verifica-se que os pseudocomponentes gerados pelo simulador apresentaram um desvio acentuado em relação à PEV experimental na distribuição das frações para os gases leves (parte inicial do volume destilado) e para as frações pesadas (> 70 % vaporizada volumétrica). Estas alterações podem ser explicadas pelo fato de que os pseudocomponentes são corrigidos pela inclinação da curva no intervalo do corte considerado e sendo estes calculados a partir de uma propriedade média geram em alguns casos estes desvios.

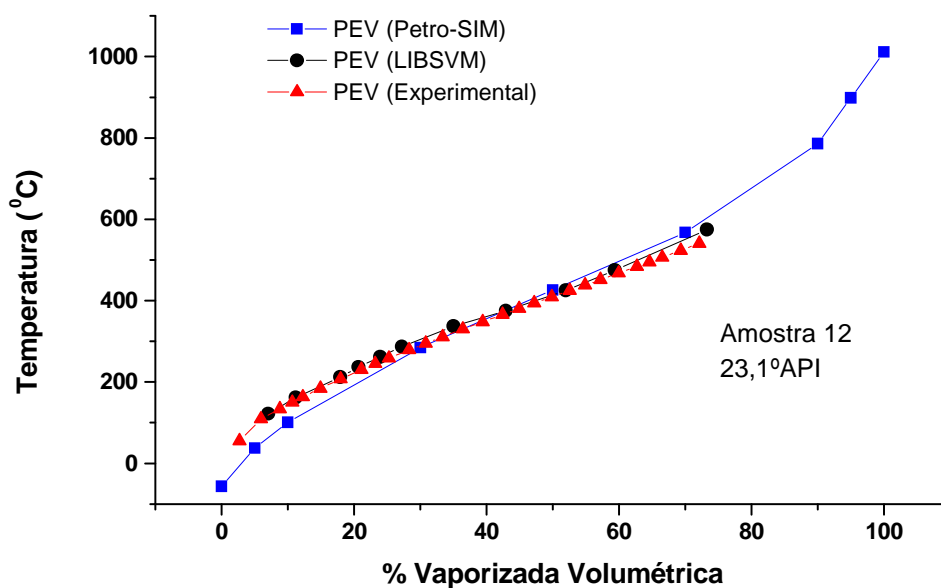


Figura 3.22 – Comparação entre os resultados da curva PEV (experimental) com os resultados obtidos pelo simulador *Petro-SIM*® e dos obtidos a partir do modelo LIBSVM para amostra 12.

Na Figura 3.22, verifica-se que os pseudocomponentes gerados pelo simulador foram satisfatórios se compararmos à PEV experimental, para a distribuição das frações leves (parte inicial do volume destilado). Para as frações pesadas a extrapolação da curva PEV dos pseudocomponentes gerados pela inclinação da curva no intervalo do corte considerado não podem ser avaliados em função da inexistência destes valores experimentais.

3.5 Conclusões

O que torna o SVM uma poderosa ferramenta para resolver problemas de classificação e modelamento é a sua capacidade de generalização, evitando o *overfitting* em relação às redes neurais artificiais. As redes neurais artificiais ainda não são dotadas de algoritmos de treinamento capazes de maximizar a capacidade de generalização de uma forma sistemática, provocando sobre ajustes. Em muitos casos, a construção de modelos não lineares a partir do uso da rede neural artificial (ANN – *artificial neural net-works*) requer um longo tempo computacional e a função gerada não é robusta para tratamento de novos dados.

A análise por agrupamento hierárquico (HCA) e por componentes principais (PCA) permitiram a visualização gráfica de todo o conjunto de dados (descrito no Capítulo 2), mostrando, a partir destes algoritmos, a presença de agrupamentos naturais entre as amostras de petróleo, mesmo sem ter nenhuma informação com a relação à identidade das mesmas. O HCA agrupou as amostras baseando-se em suas similaridades, enquanto a utilização do PCA visou à redução da dimensionalidade do conjunto de dados originais, preservando a maior quantidade de informação possível, permitindo a interpretação multivariada do comportamento das amostras.

Não foi necessária a remoção de pontos discrepantes que afetam negativamente a calibração nas etapas de calibração e de validação para o Grau API e para as curvas PEV que correspondem às temperaturas dadas e respectivas percentagens de volumes acumulados, conseguindo gerar 10 pontos, ou seja, 10 modelos de calibração desenvolvidos com sucesso abrangendo uma faixa de 19 – 53 °API.

Na faixa de temperaturas nas quais os modelos foram construídos, observou-se também um bom desempenho nos resultados de toda a faixa de treinamento, sendo que os resultados de validação apresentam variâncias equivalentes.

De uma maneira global, é importante ressaltar que o pequeno grupo de amostras necessárias para o desenvolvimento do modelo (13 amostras), a capacidade de previsão do modelo, a aplicação na previsão rápida e eficiente de curvas PEV de amostras de petróleo puros processados nas refinarias e a aplicação em simuladores de processo apresentam as grandes vantagens do desenvolvimento deste trabalho. A importância na redução do volume de amostras sem afetar a capacidade de previsão dos modelos está associada ao alto custo envolvido nesta análise.

Os resultados obtidos para a caracterização das cargas a partir dos modelos não foram significativamente diferentes do valor experimental, podendo-se concluir que a simulação utilizando o banco de dados do *Petro-SIM*® gerou resultados dentro do intervalo de variabilidade em temperaturas não previstas pelo modelo sem desvios significativos, demonstrando a boa aderência dos modelos desenvolvidos.

Todos os resultados investigados neste estudo poderiam ser utilizados como parâmetros em simuladores de processo como já foram aplicados utilizando a espectroscopia NIR aliada a quimiometria (FALLA *et al.*, 2006; PASQUINI e BUENO, 2007; KIM *et al.*, 2000). Nestes estudos os modelos desenvolvidos para análise da curva PEV necessitaram de mais amostras do que as utilizadas neste estudo (13 amostras).

Foi observado através deste estudo, que existe uma tendência a maior proximidade entre as curvas de destilação conforme os produtos tornam-se mais pesados, o que se explica pelo fato de que os componentes mais leves já foram retirados nos primeiros cortes da PEV experimental. Em relação aos dados obtidos pelo simulador as alterações podem ser explicadas pelo fato de que os pseudocomponentes são corrigidos pela inclinação da curva no intervalo do corte considerado e sendo estes calculados a partir de uma propriedade média geram em alguns casos estes desvios.

3.6 Referências Bibliográficas

ALEXANDRE, T.L, BUENO, M.I.M.S. Classification of some species, genera and families of plants by x-ray spectrometry. *X-Ray Spectrometry*, v. 35, p. 257 – 260, 2006.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING & MATERIALS – ASTM D 2892-05, Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column); Copyright ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING & MATERIALS – ASTM D 4057-06 Standard Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products; Copyright ASTM

International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING & MATERIALS – ASTM D 4294-10 Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry; Copyright ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING & MATERIALS – ASTM D 5002 – 99 (Reapproved 2005) Standard Test Method for Density and Relative Density of Crude Oils by Digital Density Analyzer; Copyright ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING & MATERIALS – ASTM D 5236-03, Standard Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Pot still Method) ; Copyright ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

BASAK, K., ABHILASH, K.S., GANGULY, S., SARAF, D.N. On-Line Optimization of a Crude Distillation Unit with Constraints on Product Properties. *Ind.Eng.Chem.Res.*, v.41, p.1557 – 1568, 2002.

BEHRENBRUCH P., DEDIGAMA T. Classification and characterisation of crude oils based on distillation properties. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v.57, n.1-2, p. 166-180, 2007.

BORIN, A., FERRAO, M.F., MELLO, C., MARETTO, D.A., POPPI, R.J. Least-squares support vector machines and near infrared spectroscopy for quantification of common adulterants in powdered milk. *Analytica Chimica Acta*, v.579, n.1, p. 25-32, 2006.

BORTOLETO G.G., PATACA L.C.M., BUENO M.I.M.S. A new application of X-ray scattering using principal component analysis - Classification of vegetable oil. *Analytica Chimica Acta*, v.539, n.1-2, p. 283-287, 2005.

BORTOLETO, G.G., BORGES, S.S.D.O., BUENO, M.I.M.S. X-ray scattering and multivariate analysis for classification of organic samples: A comparative study using Rh tube and synchrotron radiation. *Analytica Chimica Acta*, v.595, n.1-2 SPEC. ISS., p. 38-42, 2007.

BUENO M.I.M.S, CASTRO M.T.P.O., DE SOUZA A.M., DE OLIVEIRA E.B.S., TEIXEIRA A.P. X-ray scattering processes and chemometrics for differentiating complex samples using conventional EDXRF equipment. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v.78, n.1, p. 96-102, 2005.

CHANG, C.C., LIN, C.J. *LIBSVM: A library for support vector machines*. Disponível em: <http://www.csie.ntu.edu.tw/~cjlin/libsvm>, data de acesso outubro 2009.

CORREIA, P.R.M., FERREIRA, M.M. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. *Quim. Nova*, v. 30, n. 2, p.481-487, 2007.

DASZYKOWSKI, M., SERNEELS, S., KACZMAREK, K., VAN ESPEN P., CROUX, C., WALCZAK B. TOMCAT: A MATLAB toolbox for multivariate calibration techniques. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v.85, n.2, p. 269-277, 2007.

DEVOS, O., RUCKEBUSCH, C., DURAND, A., DUPONCHEL, L., HUVENNE, J.P. Support vector machines (SVM) in near infrared (NIR) spectroscopy: Focus on parameters optimization and model interpretation. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v.96, n.1, p. 27-33, 2009.

ECKERT E., VANEK T. New approach to the characterisation of petroleum mixtures used in the modelling of separation processes. *Computers and Chemical Engineering*, v.30, n.2, p. 343-356, 2005.

ECKERT, E., VANĚK, T. Substitute mixtures in the simulation of petrochemical processes, Disponível em: <http://vscht.cz/uchi/procesy/Chisa04EE.pdf>. Acesso em 5 março 2009.

ELJACK, F.T., ABDELHADY, A.F., EDEN, M.R., GABRIEL, F.B., QIN, X., EL-HALWAGI, M.M. Targeting optimum resource allocation using reverse problem formulations and property clustering techniques. *Computers and Chemical Engineering*, v.29, n.11-12 SEC. ISS., p. 2304-2317, 2005.

FALLA F.S., LARINI C., LE ROUX G.A.C., QUINA F.H., MORO L.F.L., NASCIMENTO C.A.O. Characterization of crude petroleum by NIR. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v.51, n.1-2, p. 127-137, 2006.

FERREIRA, M.M.C., ANTUNES, A. M., MELGO, M. S., VOLPE, P.L.O. Quimiometria I: Calibração multivariada um tutorial. *Química Nova*, v.22, n.5, p.724-731, 1999.

GELADI, P., KOWALSKI, B. R. Partial Least-Squares Regression: A Tutorial. *Anal Chem. Acta*, v.185, n.1-17, 1986.

GORAIEB K., ALEXANDRE T.L., BUENO M.I.M.S. X-ray spectrometry and chemometrics in sugar classification, correlation with degree of sweetness and specific rotation of polarized light. *Analytica Chimica Acta*, v.595, n.1-2 SPEC. ISS., p. 170-175, 2007.

HAYKIN, S. *Redes neurais: princípios e pratica*. Porto Alegre: ed. Bookman, 2001, pp. 349-384.

HOSKULDSSON, A. PLS Regression Methods. *J. Chemometrics*, v.2, p.211-228, 1988.

HUANG, C.L., WANG, C.J. A GA-based feature selection and parameters optimization for support vector machines. *Expert Systems with Applications*, v.31, n.2, p. 231-240, 2006.

JENKIS, R. *X-ray fluorescence spectrometry*. New York: Wiley-Interscience, 2a ed., 1999.

KIM, M., YOUNG-HAK, L., HAN, C. REAL -time classification of petroleum products using near-infrared spectra. *Computers and Chemical Engineering*, v.24, p. 513-517, 2000.

LI, H., LIANG, Y., XU, Q. Support vector machines and its applications in chemistry. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v.95, n.2, p. 188-198, 2009.

MAIA, J.P. Simulação e análise da coluna de destilação a vácuo da unidade de destilação de processo drefino de petróleo. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, 2007. 106p. Dissertação (Mestrado).

MORE, R.K., BULASARA, V.K., UPPALURI, R., BANJARA, V.K. Optimization of crude distillation system using aspen plus: Effect of binary feed selection on grass-root design. *Chemical Engineering Research and Design*, In Press, Corrected Proof, Available online 8 September 2009.

NIEDERBERGER,J., ZECH,I.A., SILVA,J.A., MIZUTANI, F.T., AIRES, J.S.S. PETROX – PETROBRAS’PROCESS SIMULATOR. In 2nd MERCOSUR CONGRESS ON CHEMICAL ENGINEERING AND 4TH MERCOSUR CONGRESS ON PROCESS SYSTEMS ENGINEERING, 2005, Rio de Janeiro, Brazil.

OLIVEIRA, I.K., ROCHA, W.F.C., POPPI, R.J. Application of near infrared spectroscopy and multivariate control charts for monitoring biodiesel blends. *Analytica Chimica Acta*, v.642, p.217–221, 2009.

PASQUINI C., BUENO A.F. Characterization of petroleum using near-infrared spectroscopy: Quantitative modeling for the true boiling point curve and specific gravity. *Fuel*, v.86, n.12-13, p. 1927-1934, 2007.

PEREIRA, F.M.V., BUENO, M.I.M.S. Image evaluation with chemometric strategies for quality control of paints. *Analytica Chimica Acta*, v.588, n.2, p. 184-191, 2007.

PEREIRA, F.M.V., BUENO, M.I.M.S. Calibration of paint and varnish properties: Potentialities using X-ray Spectroscopy and Partial Least Squares. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v.92, n.2, p. 131-137, 2008.

PETRO-SIM, KBC Advanced Technologies Plc., United Kingdom.

RAJER-KANDUC, K., ZUPAN, J., MAJCEN, N. Separation of data on the training and test set for modelling: A case study for modelling of five colour properties of a white pigment. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v.65, n.2, p. 221-229, 2003.

SMITH, K. A.; CRESSER, M. S. *Soil and Environmental Analysis Modern Instrumental Techniques*. 3a ed. Marcel Dekker: New York, 2004. Cap. 7.

SOTELO, F.F., Aplicação da espectroscopia de infravermelho próximo na caracterização de petróleo. Simulação de uma unidade de destilação atmosférica. Tese de Doutorado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006, 154p.

SOWELL, R. Why a simulation system doesn't match the plant. *Hydrocarbon Processing*, p.102-107, 1998.

CAPÍTULO 4

*Aplicação do simulador PETRO-SIM® e do
algoritmo Vetor Máquina de Suporte na previsão
do desempenho de uma Unidade de Destilação
Atmosférica*

4.1 Introdução

Um problema muito comum enfrentado nas unidades de destilação das refinarias de petróleo consiste em mudanças nas características intrínsecas dos petróleos processados. Uma vez que cada óleo possui propriedades físico-químicas dependentes de sua origem, este fato propaga o transiente gerado para toda a refinaria. O sistema de controle deve ser capaz de ajustar novos valores de referência de acordo com tais características. Uma das alternativas mais empregadas no refino é o *blend* de óleos de procedência diferentes que busca minimizar o impacto da diferença de composição na alimentação do refino.

No entanto, a adaptação do controle das unidades atmosféricas às propriedades químicas e físicas do petróleo a ser refinado ainda gera transientes consideráveis. O ajuste de novas condições de operação gera em torno de quatro horas até a estabilização em novo ponto de operação de uma refinaria de porte médio.

O processamento de petróleos classificados como médios (naftênicos) e pesados (aromáticos) no Brasil é predominante devido às características geológicas das Bacias produtoras, tornando necessária a mistura freqüente de petróleos leves, em grande parte, importados da Ásia, Oriente Médio e África.

Na indústria do petróleo, a destilação é o processo de separação mais utilizado. O conhecimento dos dados de distribuição dos pontos de ebulição dos componentes de óleos crus e de produtos do processo de refino do petróleo é essencial para o controle desse processo e a garantia da qualidade do mesmo.

Em decorrência desta contínua mudança nas propriedades físico-químicas da carga de alimentação das unidades de destilação atmosférica, se faz necessário obter modelos o mais próximo possível dos obtidos pelo processo clássico. As curvas de destilação PEV demandam vários dias e volumes elevados de amostra para a sua execução, quando o ensaio não é automatizado. Estes dados não são disponíveis de forma dinâmica para alimentar os simuladores de processo (ASPEN®, Hysis, Petrox, Petro-SIM®, etc.), sendo freqüente a necessidade de se trabalhar com técnicas cromatográficas SIMDIS (Simulated Distillation), para prever a curva de destilação PEV. Apesar da aceitação deste método, a calibração do tempo de eluição no ponto de ebulição deve ser feita periodicamente, dificultando a aplicação desta metodologia nos processos de simulação (DURAND *et al.*, 1999). A extensão do ponto final da curva PEV do petróleo para temperaturas acima de 565°C é outro fator importante a

ser considerado, principalmente para alguns petróleos com rendimentos volumétricos superiores a 30% . Uma alternativa é o uso da técnica de destilação simulada de alta temperatura (HTSD – High Temperature Simulated Distillation). A extrapolação da curva PEV a partir dos dados cromatográficos é obtida através de um ajuste polinomial dos rendimentos obtidos duas metodologias (PINTO, 2002).

A cromatografia capilar de fluido supercrítico (SFC – Supercritical fluid chromatography) e a destilação simulada de alta temperatura por cromatografia gasosa HTSD podem alcançar temperaturas de aproximadamente 750°C (DULAURENT *et al.*, 2007; VILLALANTI *et al.*, 1995; VILLALANTI *et al.*, 2000). Através de um ajuste polinomial dos dados de HTSD dos resíduos obtidos da destilação a vácuo e da curva PEV do petróleo, os pontos experimentais como rendimento acumulado em volume permitem a extrapolação da curva PEV por carta de probabilidade (PINTO, 2002).

Entre as técnicas para obter a extensão da curva PEV, destaca-se a destilação molecular SPD (*Short Path Distillation*). Estudos demonstram que as curvas PEV podem ser estendidas acima de 565°C, o que representa um ganho de mais de 70-80% do rendimento em massa dos resíduos de petróleo, em comparação com os 30-60% de massa obtida por métodos convencionais. A destilação molecular é um processo de separação com elevado vácuo e temperaturas reduzidas, expondo por pouco tempo de residência o produto a ser destilado (frações pesadas do petróleo). Estudos desenvolvidos por Maciel Filho *et al.* (2006) com resíduos de petróleos pesados conseguiram estender a curva PEV utilizando a correlação FRAMOL descrita na equação 1 (MACIEL FILHO *et al.*, 2006).

$$AET = 456,4 + 0,1677 \times T_{MD} + 1,64 \times 10^{-4} \times T_{MD}^2 + 4,13 \times 10^{-6} \times T_{MD}^3 \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Onde AET é a temperatura equivalente atmosférica (°C) obtida a partir da destilação ASTM D 1160 e T_{MD} é a temperatura de operação do destilador molecular (°C).

Durante o processo de refino, têm-se muitas vezes dificuldades em se otimizar os rendimentos das correntes (nafta, querosene, diesel e resíduo atmosférico) ocasionados principalmente pelas deficiências existentes na caracterização do petróleo (LIMA *et al.*, 2010). A perda de componentes voláteis na execução da análise cromatográfica (SIMDIS)

provoca falta de informações correspondente à reprodução da parte inicial na curva de destilação PEV, sendo outro fator que limita o procedimento empírico de conversão entre as curvas SIMDIS e PEV no uso de simuladores, como por exemplo, o Hysis (SOTELO, 2006)

Os dados físicos da unidade de destilação (temperaturas, vazões, pressões, etc.) para entrada no simulador são fundamentais para a convergência do simulador. Kumar e *et al.* (2001) escolheram o Simulador ASPEN® com o propósito de avaliar os rendimentos dos cortes com quatro petróleos com características distintas e os resultados foram comparados com os dados experimentais, apresentando um comportamento adequado no simulador em relação aos dados de entrada (KUMAR *et al.*, 2001).

Neste estudo, foram utilizados os modelos obtidos através dos algoritmos LIBSVM desenvolvidos no Capítulo 3, para a previsão dos valores de rendimentos volumétricos para a curva de destilação PEV e do grau API, sendo que estas informações foram utilizadas na simulação do processo de uma unidade de destilação atmosférica para os cálculos dos rendimentos das frações (cortes) com a aplicação do *software* Petro-SIM®. O objetivo foi o de avaliar modelos simplificados de destilação que possam permitir a avaliação dos rendimentos dos cortes, a partir da análise simplificada dos espectros obtidos pela técnica XRS de *blends* de petróleos.

4.2 Fundamentos teóricos

Os modelos aproximados de simulação de destilação consideram a volatilidade relativa constante ao longo da coluna de destilação e são fundamentados no princípio de que a razão de refluxo real está entre dois limites conceituais. O primeiro limite é o refluxo total, onde se estabelece o número mínimo de pratos teóricos para a separação que se deseja obter. O segundo limite é o refluxo mínimo para a separação desejada (infinitos estágios). A relação entre refluxo e estágios é que definirá a separação desejada (McCABE *et al.*, 2001).

Dentre os modelos aproximados para destilação de sistemas multicomponentes pode-se citar o de Smith-Brinkley, o modelo Fenske-Underwood-Gilliland, os métodos gráficos de Erbar-Maddox e de Gilliland (ECKERT e HLAVACEK, 1978; PERRY e GREEN, 1999; JAFAREY *et al.*, 1979).

Devido ao fato dos métodos simplificados serem limitados ao número mínimo de estágios e refluxo total, estas limitações são restritivas ao desenvolvimento de modelos mais complexos, denominados métodos rigorosos. Estes últimos têm por definição a solução de equações sem a introdução de simplificações restritivas, além das de estágio de equilíbrio. Para processos de estado estacionário, existem cinco conjuntos de equações algébricas independentes que são: balanço de massa por componente, balanço de energia, equilíbrio de fases, equação constitutiva da fração molar de líquido e de vapor. Recebem destaque os métodos de cálculos de Lewis- Matheson, que não é adequado quando se utilizam várias alimentações, devido aos erros gerados pelos arredondamentos. O método de cálculo Thiele-Geddes já passou por vários processos de melhoria possibilitando a combinação de balanço de massa total e de energia e o cálculo de novas estimativas das frações das fases líquidas e ou vapor. Por último, o método desenvolvido por Boston – Sullivan, que recebe a denominação PVE (Parâmetro de Volatilidade e Energia) mostra-se eficiente tanto para sistemas simples e binários com uma única alimentação e condensação total com estabilidade quando se trabalha com sistemas complexos (DA SILVA *et al.*, 2007).

A caracterização do petróleo por intermédio de componentes reais é uma das ferramentas mais utilizadas no refino e é resultado das caracterizações realizadas experimentalmente. A necessidade de se estabelecer uma mistura que possa substituir o petróleo que será processado, não comprometendo os rendimentos, é o maior desafio uma vez que os procedimentos para estas determinações são demorados e de alto custo.

Eckert e Vaněk (2005) desenvolveram um algoritmo para caracterização de misturas complexas através de um sistema de componentes puros reais para representar uma mistura original. Este método de pseudocomponentes apresenta-se como uma ferramenta para simulação de equipamentos de separação, apesar de apresentar algumas restrições: não são todas as propriedades físicas que fazem parte dos cálculos na simulação e propriedades críticas como, por exemplo, o fator acêntrico precisa ser estimado, inferindo baixa confiabilidade nos resultados. Não é aplicável para métodos de contribuição de grupos, como por exemplo, a estimativa de parâmetros binários de interação para equilíbrio líquido-vapor, obtido a partir da estrutura molecular dos compostos. Por ultimo, é destacado que combinações de pseudocomponentes e componentes das misturas não podem ser utilizadas nestes simuladores. A seleção de componentes reais na formação de misturas substitutas precisa seguir alguns pré-requisitos, sendo estes obtidos a partir do conhecimento da curva de

destilação (PEV) e do banco de dados de compostos químicos e suas propriedades físicas (ECKERT e VANĚK, 2005).

More *et al.* (2010) utilizaram misturas binárias de petróleos, com o intuito de otimizar uma unidade de destilação atmosférica utilizando o software comercial Aspen Plus®. A unidade de destilação atmosférica aplicada neste estudo é formada de uma torre pré-flash (PF), uma unidade de destilação atmosférica (ADU) e de uma unidade de destilação a vácuo (VDU). A função objetiva considerada foi à função de lucro (sujeito a maximização) para os casos sem restrições de vazão do produto, matérias-primas e custo da energia (sujeitos a minimização) para os casos com restrições de vazão do produto. Os autores realizaram um estudo parametrizado sobre a seleção da carga, com o objetivo de se estabelecer as restrições no projeto de uma refinaria. As restrições em relação à vazão afetaram o cálculo do diâmetro da coluna de destilação atmosférica e a vazão de alimentação do petróleo. Com base em todos os estudos de simulação, uma inferência generalizada confirma que é difícil julgar a qualidade das soluções obtidas em relação às otimizações globais obtidas (MORE *et al.*, 2010).

4.3 Experimental

4.3.1 Amostras

Foram elaboradas três *blends* de petróleos contendo sete petróleos, sendo quatro petróleos de regiões produtoras nacionais e dois petróleos importados. As Tabelas 4.1 e 4.2 mostram respectivamente, as propriedades dos petróleos utilizados para elaboração das misturas obtidas pela destilação (PEV) e a composição em base volumétrica e mássica das misturas.

Este conjunto de amostras foi escolhido com densidades (grau API) no range de 12,3 – 41,5 para compor os blends e fornecer um grau API médio próximo dos petróleos processados na REPLAN.

Tabela 4.1 – Propriedades dos petróleos utilizados para elaboração das misturas obtidas pela destilação (PEV).

<i>Propriedades</i>	<i>Petróleo 1</i> (°C)	<i>Petróleo 2</i> (°C)	<i>Petróleo 3</i> (°C)	<i>Petróleo 4</i> (°C)	<i>Petróleo 5</i> (°C)	<i>Petróleo 6</i> (°C)	<i>Petróleo 7</i> (°C)
grau API	23,0	12,3	20,6	24,9	28,1	41,5	28,3
5% vol.	118,8	239,8	101,7	78,7	70,5	29,8	69,3
10% vol.	152,4	262,0	171,0	128,4	113,0	59,6	115,1
20% vol.	232,0	354,8	250,7	213,8	185,8	107,5	208,9
30% vol.	277,8	397,1	323,3	285,0	255,1	146,4	249,5
40% vol.	336,5	465,5	373,1	345,8	314,9	185,6	258,0
50% vol.	391,3	506,0	438,0	402,5	379,8	230,1	299,4
60% vol.	443,9	549,0	495,0	462,8	436,9	277,7	344,5
70% vol.	506,8	592,1	546,4	519,0	497,0	333,2	381,5
85% vol.	614,5	688,1	639,5	622,1	598,3	462,5	470,0
90% vol.	681,1	718,0	679,6	670,6	641,4	518,1	517,5

Tabela 4.2 – Composição em base volumétrica e mássica das misturas.

<i>Blend A</i>			<i>Blend B</i>			<i>Blend C</i>		
<i>(°API calc. 25,0)</i>			<i>(°API calc. 26,9)</i>			<i>(°API calc. 27,8)</i>		
Amostras	% volume	% massa	Amostras	% volume	% massa	Amostras	% volume	% massa
2	2,75	3,25	2	2,69	3,25	2	2,66	3,25
3	32,74	34,30	3	31,93	34,30	3	31,54	34,30
1	11,23	11,45	1	10,95	11,45	1	10,82	11,45
7	21,92	21,00	6	25,10	21,00	6	24,79	21,00
5	31,36	30,00	4	29,34	30,00	5	30,20	30,00

4.3.2 Propriedades Básicas Experimentais de Frações de Petróleo

Serão apresentados a seguir parâmetros de caracterização de petróleo obtidos através do simulador, bem com métodos de obtenção destes parâmetros.

A maioria das correlações para estimativas das diversas propriedades usa pontos de ebulição médios das frações de petróleo, mesmo não sendo uma propriedade aditiva. Portanto, se faz necessário conhecer estes parâmetros para os cálculos aplicados no

simulador. Estes métodos são baseados em dados das curvas de destilação apresentados a seguir.

- Curva ASTM D-86 – Método clássico de obtenção das curvas de destilação de frações de petróleo. É usado para produtos como naftas, gasolina, querosene, diesel leve e pesado. No entanto, não é aplicada para misturas que contêm gases ou frações pesadas (limite $< 400^{\circ}\text{C}$), em função da dificuldade de vaporização a pressão atmosférica sem que ocorra o craqueamento térmico.
- Curva PEV – O número de frações (cortes) obtido através desta destilação possibilita a obtenção da distribuição por ponto de ebulição e é utilizado na avaliação de petróleos e frações pesadas. O procedimento que descreve esse método é o ASTM D-2892.
- Curva de Destilação a Pressões Reduzidas - Utilizado para frações pesadas sujeitas ao craqueamento térmico quando submetidas a destilação a pressão atmosférica. Realizados a pressões entre 1 e 760 mmHg. O procedimento que descreve esse método é ASTM D-1160.

A densidade e o grau API são propriedades usadas para indicar a qualidade do petróleo ou de uma fração de petróleo, além de serem muito utilizadas para estimar várias outras propriedades físico-químicas e químicas. Um método padrão para determinação da densidade é o descrito pelo procedimento ASTM D-5002. Este método usa um densímetro digital para inferir a densidade.

A fração de petróleo será dividida em um determinado número de pseudocomponentes ao longo de todo o intervalo da curva de destilação com ponto de ebulição e densidade. A propriedade de cada pseudocomponente é calculada e finalmente a propriedade da fração é obtida através de uma regra de mistura.

São definidas como cortes curtos, as frações de petróleo para as quais a inclinação da curva de destilação ASTM D-86 10-90% é menor que $0,8^{\circ}\text{C}/\%$ volumétrico vaporizado. Frações de petróleo com inclinação da curva ASTM D-86 10-90% maior que $0,8^{\circ}\text{C}/\%$ volumétrico vaporizado são chamadas de cortes longos (RIAZI, 2005).

Para cortes curtos, toda a fração deve ser caracterizada por um único ponto de ebulição médio ou massa molar. Para esse pseudocomponente, consideram-se as propriedades médias como sendo propriedades de um componente puro. A densidade de uma fração de petróleo pode ser considerada como o segundo parâmetro de caracterização de um pseudocomponente. No caso de frações pesadas, os parâmetros utilizados para caracterizá-las podem ser a viscosidade cinemática e a densidade.

Para os cortes longos, o tratamento dos dados obtidos na destilação é mais complexo, sendo que os constituintes dessas frações não podem ser representados por um único pseudocomponente. A caracterização dessas frações usa um modelo de distribuição que reduz a mistura a um determinado número de pseudocomponentes com parâmetros de caracterização conhecidos.

4.3.3 Simulação da Torre de Pré-Fracionamento

A entrada de dados para a simulação da torre PF da ADU foi obtida através das informações das frações volumétricas de cada petróleo que fazem parte do *blend*. Estes dados foram tratados de duas formas distintas:

- Através do banco de dados de petróleos do Petro-SIM®; neste caso, foi realizada a mistura dos petróleos e formação do *blend*.
- A partir do modelo obtido através do algoritmo SVM (Capítulo 3) para as amostras de petróleos (Tabela 4.2).

Os dados de operação da torre pré-fracionadora, ou seja, pressões e temperaturas no topo e fundo da coluna, razão de fluxo e vazões dos produtos de topo são apresentados na Tabela 4.3a.

Foi adicionada uma torre estabilizadora de nafta para fazer a separação entre nafta leve e GLP. Os dados de operação desta torre são apresentados na Tabela 4.3b.

Tabela 4.3a – Parâmetros de processo utilizados na simulação da Torre PF.

<i>Parâmetros</i>	<i>Valor</i>	<i>Unidade</i>
Nº de estágios	18	
Temperatura do Petróleo na Entrada do refeedor	50	°C
Vazão do Petróleo	30.000	m ³ /dia
ΔPressão no Condensador	19,61	kPa
Razão de Refluxo	283,3	m ³ /h
Razão de Retirada de Nafta Leve (NL)	225	m ³ /d
Temperatura do Vapor no Condensador	50	°C
Fluxo de Vapor no Condensador	91,63	Kg mol/h
Temperatura do cru pré-fracionado	229	°C
Pressão no condensador de topo	277,8	kPa
Pressão no 1º Estágio (topo da coluna)	297,5	kPa
Pressão no 18º Estágio	375,9	kPa
Temperatura no topo da coluna	135	°C

Tabela 4.3b – Parâmetros de processo utilizados na simulação da Torre Estabilizadora de NL

<i>Parâmetros</i>	<i>Valor</i>	<i>Unidade</i>
Nº de estágios	30	
Temperatura na Entrada	141,5	°C
Vazão de NL	4905	m ³ /dia
Temperatura no Condensador	37,71	°C
Razão de Refluxo	380,4	m ³ /d
Razão de Retirada de NL	4628	m ³ /d
Temperatura do Vapor no Condensador	37,71	°C
Fluxo de Vapor no Condensador	91,63	Kg mol/h
Temperatura no topo da coluna	50,32	°C
Pressão no topo da coluna	8,667	Kg/cm ²
Pressão no 1º Estágio	11,97	Kg/cm ²
Pressão no 18º Estágio	375.9	kPa
Pressão de Vapor da NL	-0,4214	Kg/cm ²

Na Figura 4.1a, é apresentada de forma simplificada a topologia da Torre PF utilizada na simulação. Foram omitidas neste fluxograma as bombas, válvulas, e outras utilidades utilizadas no simulador, com o objetivo de simplificação.

Na Figura 4.1b, é apresentada de forma simplificada a topologia da Torre Estabilizadora de NL utilizada na simulação.

Fazem parte da simulação da Torre PF as vazões de gás combustível (m^3/dia) e de água (kg/h), que são calculadas por equilíbrio na corrente de topo nas condições de temperatura e pressão do condensador.

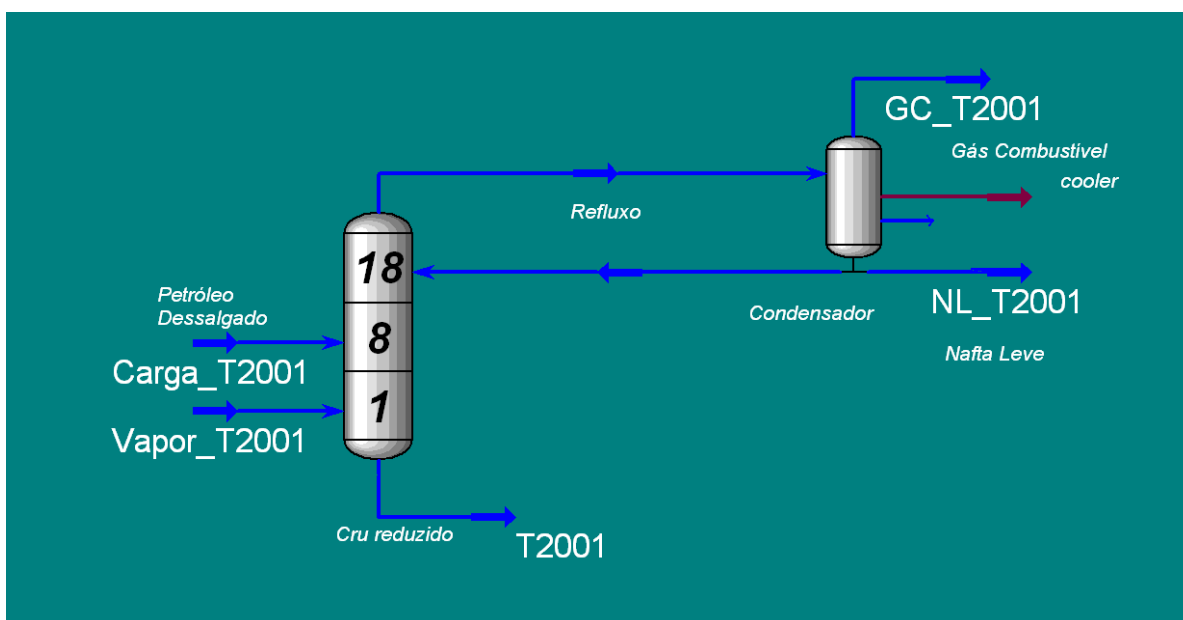


Figura 4.1a – Fluxograma Simplificado de uma PF

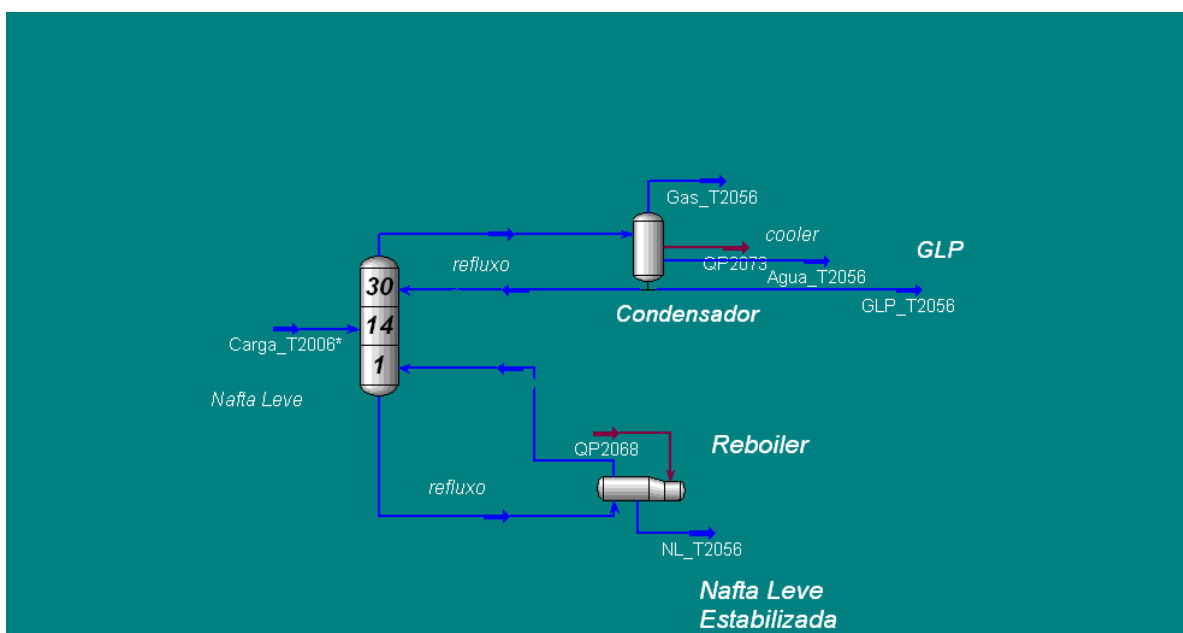


Figura 4.1b – Fluxograma Simplificado da Torre Estabilizadora de NL.

4.3.4 Simulação da Torre de Fracionamento

A carga da simulação da ADU é o petróleo pré-vaporizado que sai do vaso refervedor (Figura 4.1) da Torre PF, é aquecido na bateria de trocadores de calor e passa pelo forno desta unidade. É necessário nesta etapa que a simulação convirja, pois afeta principalmente a nafta pesada, uma vez que a qualidade da separação entre esta e a nafta leve não estabilizada é determinada no sistema de pré-fracionamento.

Na Figura 4.2 a seguir, é mostrada de forma simplificada a topologia ADU utilizada na simulação. As variáveis e os respectivos valores e unidades estão na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Parâmetros de processo utilizados na simulação da Torre Atmosférica.

<i>Parâmetros</i>	<i>Valor</i>	<i>Unidade</i>
Nº de estágios	36	
Temperatura do Petróleo na Entrada do refeedor	371	°C
Vazão do Petróleo	30000	m ³ /dia
Pressão na zona de <i>flash</i>	1,02	Kgf/cm ²
Temperatura no topo da coluna	135,0	°C
Temperatura no fundo da coluna	229	°C
Razão de refluxo da torre	8,286	
Fluxo de Vapor no Condensador	240,5	m ³ /dia
Vazão no estágio de retirada de nafta pesada	837,9	m ³ /dia
Temperatura no estágio de retirada de RCT	149,9	°C
Vazão no estágio de retirada de RCT	1000	m ³ /dia
Temperatura no estágio de retirada de Querosene Intermediário (QI)	219,2	°C
Vazão no estágio de retirada de QI	3400	m ³ /dia
Temperatura no estágio de retirada de Diesel Leve (DL)	228,6	°C
Vazão no estágio de retirada de DL	3200	m ³ /dia
Temperatura no estágio de retirada de Diesel Pesado (DP)	309,1	°C
Vazão no estágio de retirada de DP	3796	m ³ /dia
Temperatura no estágio de retirada de Resíduo Atmosférica (RAT)	354,9	°C
Vazão no estágio de retirada de RAT	14500	m ³ /dia

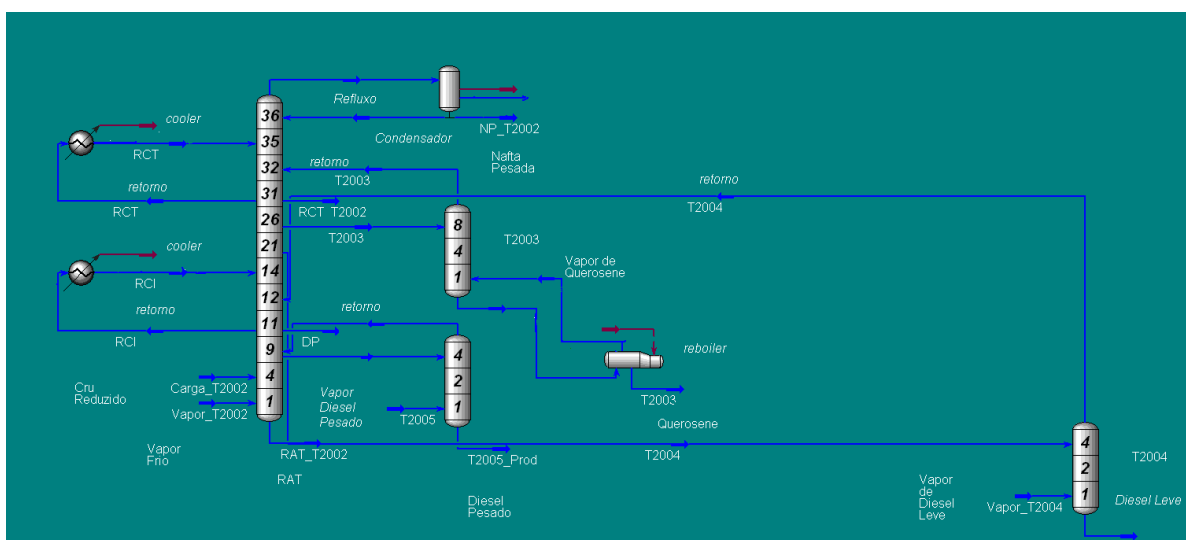


Figura 4.2 – Fluxograma Simplificado de uma Torre de Destilação Atmosférica

4.4 Resultados e Discussão

Simuladores de processo são ferramentas de extrema importância, pois permite a avaliação de novos projetos, verificação de novos procedimentos operacionais e possibilitam a otimização de um sistema. Através do conhecimento da carga que será processada na refinaria (Unidade de Destilação), os rendimentos das frações destiladas e do resíduo em uma unidade de destilação são estabelecidos de forma sistemática e relativamente simples e rápida.

Após o desenvolvimento dos modelos e de sua respectiva validação (Capítulo 3), foi testada a capacidade de simulação computacional de uma Unidade de Destilação Atmosférica, para tal, foi escolhido o software comercial Petro-SIM[®].

Os dados fornecidos ao simulador foram obtidos pelo modelo v-SVR e os obtidos pelos cálculos de mistura do simulador (Petróleo Sintético); os dados de entrada foram o Grau API e os percentuais volumétricos obtidos no modelo.

Foram definidas as variáveis flexibilizadoras que são os parâmetros do simulador, utilizados para alcançar os valores desejados das especificações, dentro de uma tolerância pré-definida. O algoritmo tenta minimizar o erro entre os valores calculados e determinados para as especificações.

Os parâmetros operacionais do simulador foram fixados para cada rodada do simulador e diferem das especificações, por não serem calculados pelo algoritmo e pela variável flexibilizada porque apresentam um valor fixo.

O mínimo de informação requerida para simulação é a curva de destilação (corte < 370°C), curva de destilação e densidade (corte > 370°C) e para simulação com amostras desconhecidas o grau API e a massa molar são requeridas quando se faz o uso do software Petro-SIM.

Para representar as correntes de petróleo e derivados, o simulador Petro-SIM® versão 3.2 atribui a cada corrente uma tabela de propriedade conhecida como *refinery assay table* ou simplesmente *assay*. De uma forma geral toda a corrente de petróleo pode ser representada por 75 componentes, sendo 22 componentes puros e 53 pseudocomponentes. A água e a amônia ainda entram como componentes puros, mas não fazem parte da matriz de propriedade ou *assay* (BELLOTE, 2010).

Outra forma para entrada de dados no simulador Petro-SIM® é a criação de uma matriz de propriedades denominada *Assay Synthesis*. Nesse processo o simulador, utilizando modelos matemáticos, determina quais os valores de cada propriedade cada componente deverá ter. A síntese pode ser baseada em apenas uma corrente ou em várias correntes sendo elas contínuas, sobrepostas ou excludentes.

São denominadas correntes contínuas quando temos informações sobre os cortes obtidos de um petróleo durante a avaliação do mesmo. As correntes sobrepostas são utilizadas quando os resultados dos cortes disponíveis se sobrepõem, ou seja, o ponto inicial de uma é menor que o ponto final do corte mais leve. Já as correntes excludentes são usadas quando queremos criar o *assay* para uma das correntes que compõem uma mistura, sendo que temos informações analíticas da mistura completa e de seus componentes exceto um (BELLOTE, 2010).

Para a determinação das propriedades de uma determinada corrente, o Petro-SIM® determina primeiramente se ela é uma propriedade que consta no *assay property* ou se é uma propriedade derivada de alguma outra *non-assay property*. Sendo uma propriedade que consta no *assay*, o simulador, através da quantidade de cada componente e de seu valor determina a propriedade global (*bulk*) da corrente através de uma regra de mistura. Se a propriedade for derivada, ele a calcula através de correlações baseadas nas *assay-properties* (BELLOTE, 2010).

Outro aspecto crítico no desenvolvimento de uma ferramenta de simulação é a definição do modelo termodinâmico empregado. Nesse trabalho, foi utilizado o pacote termodinâmico Soave-Redlich-Kwong (SRK) do Petro-SIM®, sendo esse o conjunto padrão, o qual é constituído pelo sistema de equações/correlações.

O objetivo da simulação da Torre PF e da Torre ADU foi de se avaliar o perfil de temperaturas e dos parâmetros físico-químicos do petróleo, tais como a curva de destilação PEV e o grau API, em reproduzir as vazões mássicas das correntes.

A unidade de destilação estudada é composta por uma bateria de pré-aquecimento de petróleo, duas dessalgadoras, um forno, uma torre de pré-fracionadora (PF) e uma fracionadora principal (ADU), que possui três retificadoras laterais, uma de querosene intermediário (QI), uma de diesel leve (DL) e uma de diesel pesado (DP).

O óleo pré-aquecido é introduzido no vaso refeedor da Torre de PF. Esse vaso possui em seu interior um conjunto de serpentinas, pelas quais circula o vapor de aquecimento. Além da serpentina, no interior desse vaso está localizado um conjunto de pratos valvulados, que auxiliam a separação das fases vapor e líquido. Com o objetivo de auxiliar o fracionamento das correntes, é introduzido vapor de baixa pressão, facilitando a vaporização da fração leve da corrente de cru dessalgado, sendo realizada ali uma retificação do óleo.

Os vapores do vaso refeedor são enviados a Torre de PF e a corrente de fundo desta torre retornam ao vaso refeedor. A fase líquida que deixa o refeedor é composta pelo petróleo isento de leves. No topo desta torre, há um condensador parcial, que gera uma corrente gasosa que vai para o sistema de gás combustível e a fase líquida, rica em GLP (Gás Liquefeito de Petróleo), denominada de nafta leve não estabilizada. A corrente líquida desta torre é enviada para a torre estabilizadora, onde é fracionada em duas novas correntes, sendo a de topo composta principalmente por GLP e a de fundo pela Nafta Leve estabilizada (NL).

O cru pré-fracionado passa por um conjunto de trocadores de calor, onde resfria a corrente de Resíduo Atmosférico (RAT), aquecendo-se, e posteriormente é enviado para o forno de aquecimento de carga. Os fornos operam em paralelo fornecendo a temperatura necessária para que o petróleo pré-reduzido atinja a temperatura de alimentação da torre atmosférica.

A torre atmosférica segrega a corrente de carga em diversos cortes. Pelo topo é removida a nafta pesada, pelas retiradas laterais são obtidas as correntes de NL, QI, DL e DP.

A corrente de fundo é composta pelo RAT, que é enviada para a Unidade de Destilação a Vácuo (VDU) que não irá fazer parte deste estudo.

Além destes produtos, são retirados também lateralmente na torre atmosférica, as correntes de refluxo circulante – RCT (Refluxo Circulante de Topo) e RCI (Refluxo Circulante Intermediário). Estas correntes de refluxo fornecem calor ao cru na bateria de pré-aquecimento, sendo que o refluxo circulante inferior ou intermediário, é também utilizado para fornecer calor no refeedor da torre debutanizadora (T-2006). Depois de resfriadas, estas correntes retornam para a torre atmosférica para o RCT e para o RCI, dois pratos acima da retirada.

Foram avaliadas três *blends* de petróleos (Tabela 4.2), com o propósito de avaliar a performance da caracterização da carga do simulador com os dados do modelo em relação aos valores obtidos pelo modelo v-SVR (Tabela 4.5).

Tabela 4.5 – Resultados obtidos para curva PEV pelos modelos v-SVR (LIBSVM).

<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Blend A</i> (•API calc. 25,0) <i>Rendimento (% vol.)</i>	<i>Blend B</i> (•API calc. 26,9) <i>Rendimento (% vol.)</i>	<i>Blend C</i> (•API calc. 27,8) <i>Rendimento (% vol.)</i>
122	5,69	13,80	10,11
162	9,47	19,06	15,23
212	12,40	26,64	21,23
262	17,85	35,11	27,92
337	32,11	37,49	37,91
375	39,29	47,89	46,26
425	57,74	62,15	61,25
475	65,13	65,93	67,52
575	82,83	80,24	82,98

Para o desenvolvimento dos estudos computacionais, foi usado o *software* comercial *Petro-SIM*®, que apresenta a possibilidade de caracterização e aquisição das curvas das misturas de petróleos *blends*. Para isto, foram definidas na *template* unidades SI para o petróleo e estabelecida uma *Crude Assay* (caracterização do petróleo dentro do banco de dados). O *software* permite a caracterização das curvas de destilação, sendo estabelecida a curva de ponto de ebulição verdadeiro (PEV) e os parâmetros do grau API. Desta maneira é caracterizado cada tipo de petróleo obtendo curvas de mistura por intermédio da análise da *stream* (correntes) em relação à caracterização estabelecida. As curvas obtidas pelo simulador são apresentadas nas Figuras 4.3 a 4.5.

O simulador Petro-SIM® disponibiliza uma ferramenta que permite a criação do *blend* ou misturas, diretamente das propriedades dos petróleos que compõe seu banco de dados. Neste caso devem ser selecionados quais os petróleos que vão fazer parte do blend, sua fração volumétrica ou mássica, bem como, o conjunto de grupos de cortes a ser aplicado na mistura. O *blend* é calculado através de regra de mistura, esta forma de calculo é mais eficiente do ponto de vista do número de pseudocomponentes, já que será criada apenas uma lista deles para a mistura.

Outra alternativa para se criar um blend de crus seria através de um misturador. Nessa alternativa, criam-se as correntes de petróleos independentes. Neste caso há uma tendência a se elevar o número de pseudocomponentes no simulador, já que cada petróleo será caracterizado por seu grupo de pseudocomponentes e a mistura contará com o total de pseudocomponentes gerados. Neste estudo foi feita a opção pela regra de mistura como ferramenta para criação do *blend*.

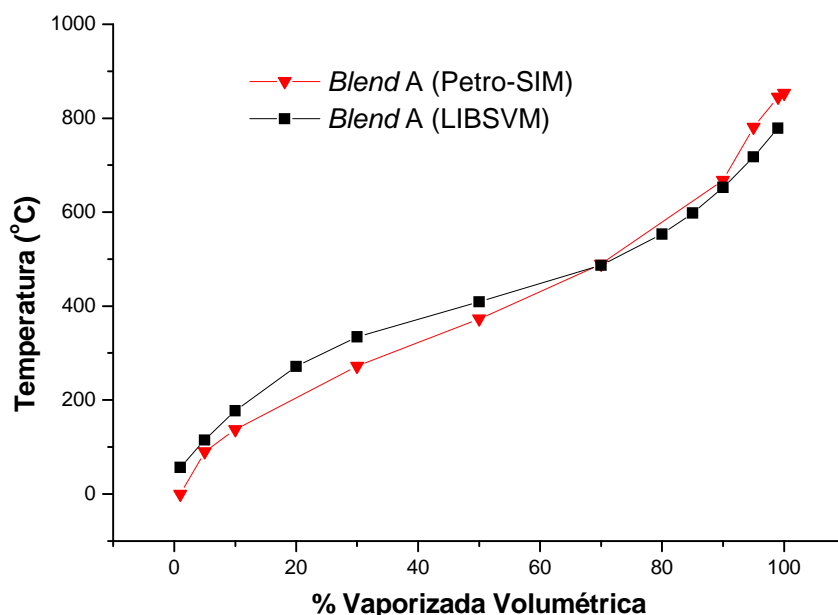


Figura 4.3 – Curvas PEV para o *blend* A, obtidas pelo simulador Petro-SIM® e pelo modelo LIBSVM.

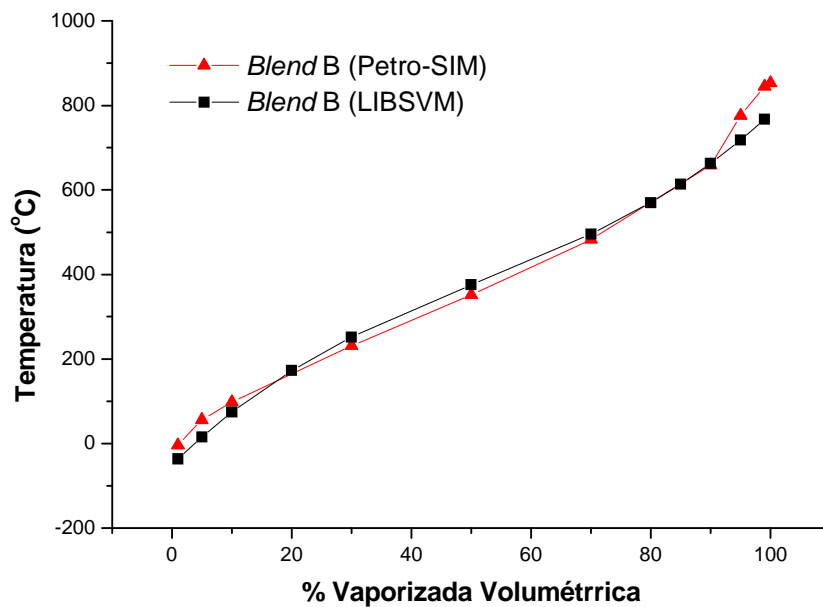


Figura 4.4 – Curvas PEV para o *blend B*, obtidas pelo simulador Petro-SIM® e pelo modelo LIBSVM.

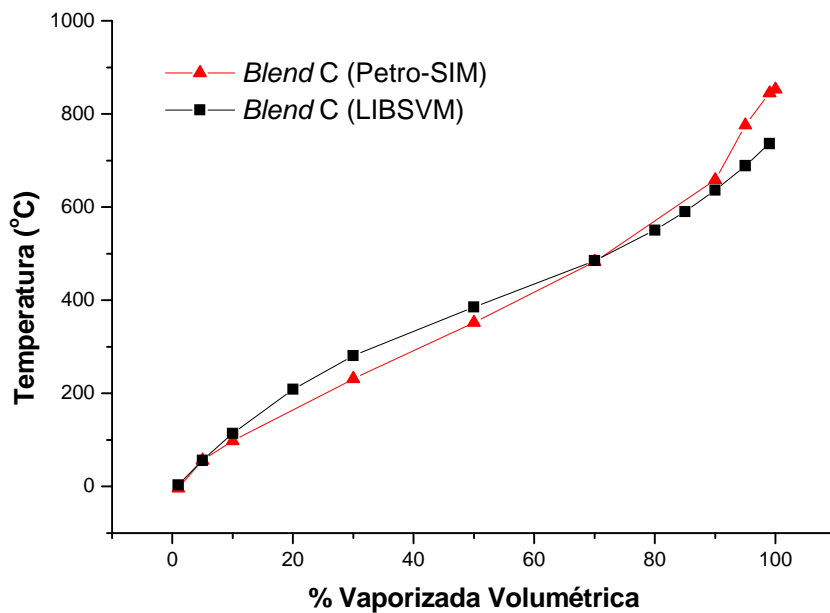


Figura 4.5 – Curvas PEV para o *blend C*, obtidas pelo simulador Petro-SIM® e pelo modelo LIBSVM.

Observa-se através das Figuras 4.3 a 4.5, que os resultados obtidos pelo simulador com os valores de entrada (experimental) permitiram gerar curvas de destilação (PEV) dos *blends*. Os petróleos considerados neste estudo foram implementados satisfatoriamente e o método adotado no simulador apresentou um ajuste adequado.

A partir dos dados obtidos com as curvas PEV pelo simulador e pelo modelos v-SVR (LIBSVM) dos *blends*, iniciou-se o processo de simulação e foram obtidas as seguintes respostas (Tabelas 4.6 a 4.12) para os rendimentos das frações.

Tabela 4.6 – Resultados obtidos na Torre pré-fracionadora para o corte NL (ASTM D86-7b) do *blend* B para os dados do simulador (Petro-SIM) e do modelo (LIBSVM).

Rendimento (% vol.)	Simulador (Petro-SIM) Temperatura (°C)	Modelo (LIBSVM) (Temperatura (°C)	Valor Médio	Desvio Padrão	Erro Padrão
PIE	-21,73	-33,31	-27,52	8,19	5,79
5	22,21	9,53	15,87	8,97	6,34
10	34,73	27,67	31,20	4,99	3,53
30	65,09	74,01	69,55	6,31	4,46
50	88,40	92,12	90,26	2,63	1,86
70	105,57	106,60	106,09	0,73	0,52
90	129,15	131,12	130,14	1,39	0,99
95	138,74	140,92	139,83	1,54	1,09
99	152,53	156,74	154,64	2,98	2,11
PFE	157,56	163,90	160,73	4,48	3,17
<i>Slop</i> (°C/%vol.)	1,18	1,29			

Tabela 4.7 – Resultados obtidos na Torre Atmosférica para o corte NP (ASTM D86-7b) do *blend* B para os dados do simulador (Petro-SIM) e do modelo (LIBSVM).

Rendimento (% vol.)	Simulador (Petro-SIM) Temperatura (°C)	Modelo (LIBSVM) (Temperatura (°C)	Valor Médio	Desvio Padrão	Erro Padrão
PIE	53,50	50,26	51,88	2,29	1,62
5	69,74	69,40	69,57	0,24	0,17
10	83,73	82,83	83,28	0,64	0,45
30	101,49	99,91	100,70	1,12	0,79
50	110,09	107,75	108,92	1,65	1,17
70	118,88	116,52	117,70	1,67	1,18
90	134,91	133,01	133,96	1,34	0,95
95	143,33	141,72	142,53	1,14	0,81
99	160,62	160,91	160,77	0,21	0,15
PFE	168,98	171,12	170,05	1,51	1,07
<i>Slop</i> (°C/%vol.)	0,64	0,63			

Tabela 4.8 – Resultados obtidos na Torre Atmosférica para o corte RCT (ASTM D86-7b) do *blend* B para os dados do simulador (Petro-SIM) e do modelo (LIBSVM).

Rendimento (% vol.)	Simulador (Petro-SIM) Temperatura (°C)	Modelo (LIBSVM) (Temperatura (°C)	Valor Médio	Desvio Padrão	Erro Padrão
PIE	128,49	130,39	129,44	1,34	0,95
5	137,17	139,83	138,50	1,88	1,33
10	141,61	144,37	142,99	1,95	1,38
30	150,63	153,97	152,30	2,36	1,67
50	157,50	162,15	159,83	3,29	2,33
70	164,09	169,48	166,79	3,81	2,70
90	173,59	181,38	177,49	5,51	3,90
95	180,66	187,32	183,99	4,71	3,33
99	192,81	201,48	197,15	6,13	4,34
PFE	209,33	217,97	213,65	6,11	4,32
<i>Slop</i> (°C/%vol.)	0,40	0,46			

Tabela 4.9 – Resultados obtidos na Torre Atmosférica para o corte QI (ASTM D86-7b) do *blend* B para os dados do simulador (Petro-SIM) e do modelo (LIBSVM).

Rendimento (% vol.)	Simulador (Petro-SIM) Temperatura (°C)	Modelo (LIBSVM) (Temperatura (°C)	Valor Médio	Desvio Padrão	Erro Padrão
PIE	176,40	185,35	180,88	6,33	4,48
5	188,72	197,24	192,98	6,02	4,26
10	193,73	201,94	197,84	5,81	4,11
30	203,44	211,39	207,42	5,62	3,98
50	212,03	220,21	216,12	5,78	4,09
70	221,95	229,83	225,89	5,57	3,94
90	236,94	244,02	240,48	5,01	3,54
95	245,17	250,46	247,82	3,74	2,65
99	258,34	264,64	261,49	4,45	3,15
PFE	269,65	274,97	272,31	3,76	2,66
<i>Slop</i> (°C/%vol.)	0,54	0,53			

Tabela 4.10 – Resultados obtidos na Torre Atmosférica para o corte DL (ASTM D86-7b) do *blend* B para os dados do simulador (Petro-SIM) e do modelo (LIBSVM).

Rendimento (% vol.)	Simulador (Petro-SIM) Temperatura (°C)	Modelo (LIBSVM) (Temperatura (°C)	Valor Médio	Desvio Padrão	Erro Padrão
PIE	238,95	241,15	240,05	1,56	1,10
5	253,41	255,54	254,48	1,51	1,07
10	259,38	260,64	260,01	0,89	0,63
30	270,50	269,39	269,95	0,78	0,56
50	278,84	276,16	277,50	1,90	1,34
70	288,79	284,31	286,55	3,17	2,24
90	303,33	296,10	299,72	5,11	3,62
95	309,14	302,83	305,99	4,46	3,16
99	321,73	314,35	318,04	5,22	3,69
PFE	329,81	321,78	325,80	5,68	4,02
<i>Slop</i> (°C/%vol.)	0,55	0,44			

Tabela 4.11 – Resultados obtidos na Torre Atmosférica para o corte DP (ASTM D86-7b) do *blend* B para os dados do simulador (Petro-SIM) e do modelo (LIBSVM).

Rendimento (% vol.)	Simulador (Petro-SIM) Temperatura (°C)	Modelo (LIBSVM) (Temperatura (°C)	Valor Médio	Desvio Padrão	Erro Padrão
PIE	235,72	241,87	238,80	4,35	3,08
5	284,29	284,21	284,25	0,06	0,04
10	304,10	300,56	302,33	2,50	1,77
30	327,14	323,26	325,20	2,74	1,94
50	336,43	333,48	334,96	2,09	1,48
70	347,32	345,96	346,64	0,96	0,68
90	366,29	368,17	367,23	1,33	0,94
95	376,09	378,70	377,40	1,85	1,31
99	392,51	397,06	394,79	3,22	2,28
PFE	404,65	408,15	406,40	2,47	1,75
<i>Slop</i> (°C/%vol.)	0,78	0,85			

Tabela 4.12 – Resultados obtidos na Torre Atmosférica para o corte RAT (ASTM D1160) do *blend* B para os dados do simulador (Petro-SIM) e do modelo (LIBSVM).

Rendimento (% vol.)	Simulador (Petro-SIM) Temperatura (°C)	Modelo (LIBSVM) (Temperatura (°C)	Valor Médio	Desvio Padrão	Erro Padrão
PIE	353,31	350,43	351,87	2,04	1,44
5	398,17	397,58	397,88	0,42	0,30
10	421,94	422,57	422,26	0,45	0,32
30	481,04	478,46	479,75	1,82	1,29
50	539,17	534,74	536,96	3,13	2,22
70	620,62	616,16	618,39	3,15	2,23
90	788,91	788,16	788,54	0,53	0,38
95	834,49	834,14	834,32	0,25	0,18
99	849,36	849,33	849,35	0,02	0,02
PFE	853,00	854,00	853,50	0,71	0,50
<i>Slop</i> (°C/%vol.)	4,59	4,57			

No caso das inferências, avaliar o desempenho das simulações unicamente através do erro não é adequado, já que cada uma delas representa propriedades distintas do processo envolvido.

Os valores obtidos para o corte referente à NP (Tabela 4.7) e NL (Tabela 4.6) apresentaram diferenças pouco significativas em relação às duas simulações; apenas os rendimentos volumétricos inferiores a 30% da nafta leve que ficaram acima da reprodutibilidade do método de referência. Estas variações podem estar associadas ao método de correlação entre a curva PEV e o ASTM D86 e pela presença de frações mais leves.

Verifica-se ainda que o perfil da destilação da NL indica que ocorreu um bom fracionamento na Torre PF, esta afirmação se faz em relação ao ponto final de ebulição (PFE) desta corrente, ser inferior ao da nafta pesada para as duas entradas de dados.

Para as correntes intermediárias (RCT, QI e DL), os valores obtidos apresentaram variações pouco mais significativas em relação às inferências adotadas. Nestas correntes, a curva PEV apresentou uma variação em relação aos pontos de ebulição (dados de entrada) que justificam as diferenças obtidas (Tabelas 4.8 a 4.10).

Observa-se através das Tabelas 4.11 e 4.12 que existem pequenas diferenças entre os resultados obtidos para o corte DP e para RAT. Estes valores estão adequados aos valores de entrada fornecidos (Figura 4.4).

Os valores encontrados para as vazões mássicas dos produtos obtidos foram satisfatórios e não apresentaram diferenças significativas para os cortes intermediários e para o resíduo. As pequenas diferenças encontradas na nafta leve são explicadas pelos valores dos rendimentos nas curvas de destilação ASTM D-86, uma vez que as correlações para o cálculo de massa molar dependem dessa curvas (Tabela 4.13).

Neste estudo, a análise PEV do *blend* obtida pelo simulador e representada pelos componentes puros e de seus pseudocomponentes, possibilitaram a análise das propriedades de cada corrente com a mesma qualidade dos modelos construídos com os dados obtidos a partir da curva PEV dos modelos LIBSVM.

Tabela 4.13 – Resultados obtidos referentes aos rendimentos (vazões), temperaturas e grau API nas Torres Pré-Fracionadora e Torre Atmosférica pelo petróleo do *blend* B pelo simulador (Petro-SIM) e pelo modelo (LIBSVM).

	<i>NL(SIMULADOR)</i>	<i>NL(LIBSVM)</i>	<i>NP(SIMULADOR)</i>	<i>NP(LIBSVM)</i>
Grau API	72,1	69,3	61,6	60,1
Temperatura (°C)	50	50	40	40
Vazão (m3/dia)	4124	2151	781	850
Vazão molar (kg mol/h)	1354	707	233	258
Vazão mássica (kg/h)	1,19E+05	6,31E+04	2,38E+04	2,62E+04
	<i>RCT(SIMULADOR)</i>	<i>RCT(LIBSVM)</i>	<i>QI(SIMULADOR)</i>	<i>QI(LIBSVM)</i>
Grau API	50,8	47,2	41,1	37,2
Temperatura (°C)	145	149	208	216
Vazão (m3/dia)	1000	1000	3400	3400
Vazão molar (kg mol/h)	251	253	704	705
Vazão mássica (kg/h)	3,23E+04	3,30E+04	1,16E+05	1,19E+05
	<i>DL(SIMULADOR)</i>	<i>DL(LIBSVM)</i>		
Grau API	33,4	31,1		
Temperatura (°C)	225	226		
Vazão (m3/dia)	3200	3200		
Vazão molar (kg mol/h)	528	547		
Vazão mássica (kg/h)	1,14E+05	1,16E+05		
	<i>DP(SIMULADOR)</i>	<i>DP(LIBSVM)</i>	<i>RAT(SIMULADOR)</i>	<i>RAT(LIBSVM)</i>
Grau API	27,4	25,5	12,9	12,8
Temperatura (°C)	309	308	356	355
Vazão (m3/dia)	2652	4182	13610	13890
Vazão molar (kg mol/h)	367	597	1019	1056
Vazão mássica (kg/h)	9,84E+04	1,57E+05	5,56E+05	5,67E+05

Neste capítulo foi feito a integração das simulações desenvolvidas para as torres de pré-fracionamento e torre atmosférica aplicada a um dos blends (B) que foi calculado pelo modelo LIBSVM e pelo simulador (Petro-SIM®). Nas Figuras 4.6 e 4.7 são apresentados os resultados obtidos pelo simulador do grau API calculado para os cortes e das vazões mássicas para as duas entradas estudadas.

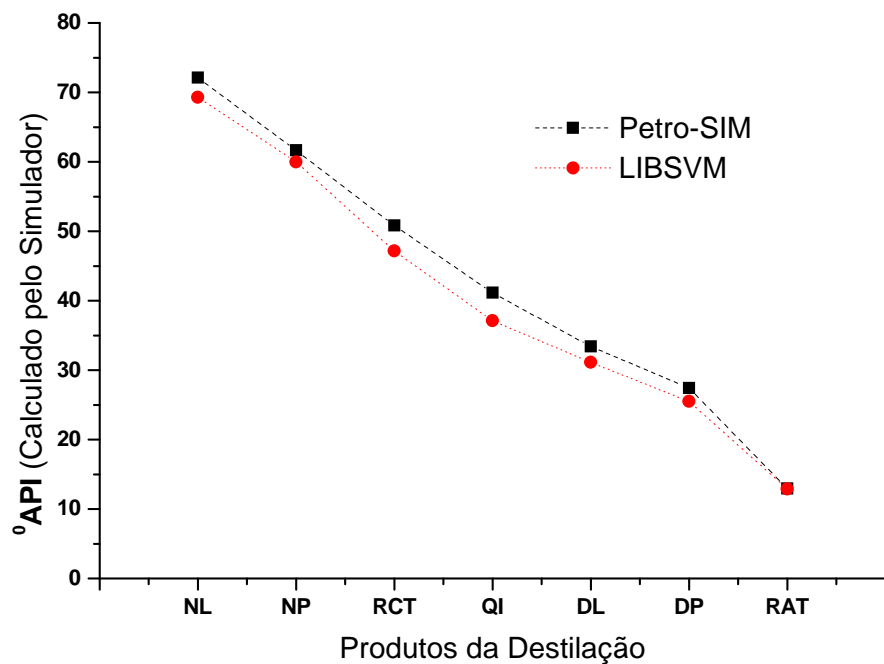


Figura 4.6 – Gráfico comparativo do grau API dos cortes.

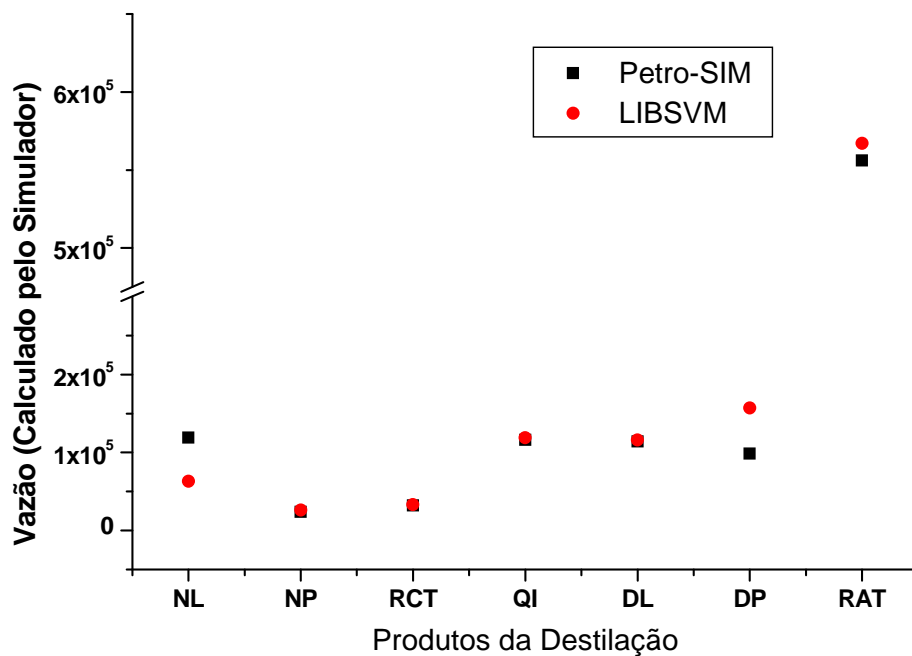


Figura 4.7 – Gráfico comparativo das vazões mássicas dos cortes.

Neste estudo, a análise PEV dos *blends* dos petróleos analisados, assim como, a escolha do conjunto termodinâmico foram adequados para a determinação das propriedades físico-químicas das correntes (Tabela 4.13). As definições de entradas através de fluxos, temperaturas e pressões, foram ajustadas ao modelo proposto para as topologias das Torres (PF e ADU) conforme pode ser observado nas Figuras 4.6 e 4.7.

Nas refinarias, a qualidade da simulação é avaliada em termos de inferências. As inferências mais utilizadas são: destilação ASTM D 86 do diesel, ponto final de ebulição da nafta leve e da nafta pesada e o ponto de fulgor do diesel. Por outro lado, a comparação entre os dados obtidos pelos simuladores para as frações destiladas e os dados determinados pelos métodos experimentais constituem uma ferramenta auxiliar para avaliar a performance da simulação realizada. No Capítulo 7 será apresentada a avaliação da performance do simulador *versus* dados experimentais.

4.5 Conclusões

A aplicação da técnica fundamentada na Espectroscopia de Raios-X (XRS) aliada ao algoritmo denominado máquina de vetor de suporte (LIBSVM) visando à previsão da curva PEV (CHANG e LIN, 2009), mostrou-se uma importante ferramenta para caracterizar *blends* de petróleos.

Os modelos desenvolvidos tiveram um bom desempenho para os *blends* estudados e a aplicação em simuladores de processo. O uso de modelagem das curvas de destilação (PEV) com aplicação de técnicas espectroscópicas (NIR) já foram reportadas na literatura, assim como, o emprego de modelos que utilizam PLS ou ANN. O que difere este estudo está no emprego da técnica XRS associada ao algoritmo SVM na simulação de uma unidade de destilação atmosférica.

A importância destes resultados foi avaliada com o uso destas respostas na simulação de uma Unidade de Destilação Atmosférica “virtual”. A ferramenta desenvolvida neste estudo possibilitou a comparação entre os dados obtidos pelo *blend* calculado pelo simulador comercial Petro-SIM® e pelo fornecido pela técnica proposta, em relação aos rendimentos volumétricos das curvas de destilação e as vazões mássicas dos cortes.

As diferenças encontradas entre os resultados da simulação podem ser atribuídas a entradas dos dados; contudo não comprometeram a confiabilidade da ferramenta utilizada, sendo essas compatíveis com os erros esperados em qualquer metodologia de modelagem.

4.6 Referências Bibliográficas

AMERICAN SOCIETY OF TESTING & MATERIALS – ASTM D 1160 – 06, Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure; Copyright ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING & MATERIALS – ASTM D 2892-10 Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column); Copyright ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING & MATERIALS – ASTM D86 - 10a Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure); Copyright ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

BELLOTE, A.C. Introdução a simulação de processo de refino utilizando o Petro-SIM, 2010, PETROBRAS – RPBC, revisão D, p. 1 – 79.

DA SILVA, A.S., SOUZA, B.M., PEREIRA, G.C., DE SOUZA, G.P. Proposta de simplificação do modelo de cálculo de torres de destilação. Rio de Janeiro: Monografia (Especialização em Engenharia de Processamento de Petróleo), Universidade do Estado do Rio de Janeiro. p. 18 – 28. 2007.

DULAURENT, A., DAHAN, L., THIÉBAUT, D., BERTONCINI, F., ESPINAT, D. Extended simulated distillation by capillary supercritical fluid chromatography. *Oil & Science and Technology – Rev IFP*, v. 62, p. 33 – 42, 2007.

DURAND, J.-P., BRÉ, A., BEBOULENE, J.-J., DUCROZET, A., CARBONNEAUX, S. Improvement of simulated distillation methods by gas chromatography in routine analysis. *Oil & Science and Technology – Rev IFP*, v. 54, p. 431 – 438, 1999.

ECKERT, E., HLAVACEK, V. Calculation of Multicomponent distillation of non-ideal mixtures by a short-cut method. *Chemical Engineering Science*, v. 33, n.1, p. 77 – 81, 1978.

ECKERT, E., VANĚK, T. New Approach to the Characterisation of Petroleum Mixtures Used in the Modelling of Separation Processes. *Computers & Chemical Engineering*, v.30, p. 343 – 356, 2005.

JAFAREY, A., DOUGLAS, J.M., MCAVOY, T.J. Short-Cut techniques for distillation column design and control. *Industrial Engineering Chemistry Process Design and Development*, v.18, n. 2, p. 197 – 202, 1979.

KUMAR, V., SHARMA, A., CHOWDHURY, I.R., GANGULY, S., SARAF, D.N. A crude oil distillation unit model suitable for online application, *Fuel Processing Technology*, v.73, p. 1 – 21, 2001.

LIMA, N.M.N., LIÑAN, L.Z., MANENTI, F., MACIEL FILHO, R., WOLF MACIEL, M.R., EMBIRUÇU, M., MEDINA, L.C. Fuzzy cognitive approach of a molecular distillation process. *Chemical Engineering Research and Design*, Article in press, 2010.

MACIEL FILHO, R., BATISTELLA, C.B., SBAITE, P., WINTER, A., VASCONCELOS, C.J.G., WOLF MACIEL, M.R., GOMES, A., KUNERT, R. Evaluation of atmospheric and vacuum residues using molecular distillation and optimization. *Petroleum Science and Technology*, v.24, n. 3-4, p. 275 – 283, 2006.

MALLMANN, E.S., COSTA, C.B.B., WOLF MACIEL, M.R., MACIEL FILHO, R. A New Computational Tool for Falling Film Molecular Distillation Performance Prediction. *Computer Aided Chemical Engineering*, v. 27, p. 1905 – 1910, 2009.

McCABE, W.L., SMITH, J.C., HARRIOTT, P. Unit Operations of chemical engineering, 6.ed. Boston: Editora McGraw-Hill, 2001.

MORE, R.K., BULASARA, V.K., UPPALURI, R., BANJARA, V.R. Optimization of crude distillation system using aspen plus: Effect of binary feed selection on grass-root design. *Chemical Engineering Research and Design*, v.88, p. 121–134, 2010.

PERRY, R.H.; GREEN, D.W. Perry's Chemical Engineers' Handbook. 7. ed. New York: Editora McGraw-Hill, 1999.

PETRO-SIM, KBC Advanced Technologies Plc., United Kingdom.

PINTO, U.B. Uso da técnica de destilação simulada de alta temperatura para extrapolação da curva de ponto de ebulição verdadeiro de petróleos. *Bol. Téc. Petrobras*, Rio de Janeiro, v.45, n.3/4, p. 343 – 349, jul./dez., 2002.

SOTELO, F.F. Aplicação da espectroscopia de infravermelho próximo na caracterização de petróleo. Simulação de uma unidade de destilação. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2006. Tese (Doutorado).

VILLALANTI, D.C., JANSON, D., COLLE, P. Hydrocarbon Characterization by: High Temperature Simulated Distillation (HTSD). AIChE Spring National Meeting, Houston, TX, March 1995, p.19 – 23.

VILLALANTI, D.C., RAIA, J.C., MAYNARD, J.B. Encyclopedia of Analytical Chemistry. High-Temperature Simulated Distillation Applications in Petroleum Characterization, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2000.

CAPÍTULO 5

Aplicação da espectroscopia NIR (Near-Infrared spectroscopy) e SEM (Scanning Eletronic Microscopy) para estudo do fenômeno de agregação de asfaltenos

5.1 Introdução

A importância dos estudos relacionados ao fenômeno de agregação dos asfaltenos é devido a sua influência em toda a cadeia produtiva do petróleo, desde a exploração até o seu refino do petróleo. Os asfaltenos são macromoléculas aromáticas complexas, que apresentam estruturas que variam de acordo com o local de extração do óleo. Esta fração tem sido muito estudada pela indústria de petróleo, não apenas por sua contribuição às propriedades do óleo cru, mas também pelos problemas associados a sua agregação e precipitação.

Durante o processo de produção de petróleo, é comum o aparecimento de água proveniente do aquífero localizado numa zona inferior da formação produtora ou, então, do mecanismo de recuperação secundária por injeção de água. Essa água, por apresentar elevado teor de sal em sua composição e formar emulsões com viscosidades superiores à do petróleo desidratado, deve ser removida, pois afeta o dimensionamento do sistema de bombeio e transferência, e compromete certas operações de processo nas refinarias. Muitos estudos já foram realizados nos últimos anos para melhor conhecimento deste tipo de emulsões (SJÖBLOM *et al.*, 2003; ASKE, 2002; COUTINHO, 2005; FINGAS e FIELDHOUSE, 2003; HANNISDAL *et al.*, 2006; HAVRE e SJÖBLOM, 2003; LANGEVIN *et al.*, 2004; MOHAMED *et al.*, 2003; RAMALHO, 2000). A complexidade da emulsão água-óleo advém não só dos efeitos relacionados à tensão interfacial, mas também relacionado à reologia e aos processos dinâmicos envolvidos. A composição relativa do óleo em termos da presença de ácidos naftênicos e asfaltenos pode afetar a interação e organização das espécies na interface óleo-água. O comportamento não linear relacionado aos aspectos reológicos influenciados pelos asfaltenos é uma das explicações acerca das diferenças no comportamento surfactante associado principalmente com os petróleos pesados (LANGEVIN *et al.*, 2004).

A estabilização das emulsões de petróleo é governada pela formação de um filme interfacial em torno das gotas. As moléculas de emulsificante alinham-se na interface, sendo que a porção hidrofílica e hipofílica encontram-se na fase aquosa e oleosa, respectivamente. O filme interfacial reduz a tensão mínima requerida para a coalescência das gotas. Outro fator relevante é a formação de uma barreira viscosa que impede a coalescência das gotas (SJÖBLOM *et al.*, 2003). A mobilidade das espécies emulsificantes no filme interfacial foi classificada, segundo Kokal (2002), em rígidos ou sólidos, formando barreiras insolúveis nas

gotas de água com elevada tensão interfacial formados principalmente pelas frações polares do óleo, principalmente pelos asfaltenos, promovendo a estabilidade da emulsão (KOKAL, 2002).

Outro aspecto relacionado ao fenômeno de agregação deve-se ao processo de incrustação. As incrustações envolvendo reações químicas de substâncias de natureza orgânica foram amplamente estudadas (WATKINSON, 1988; CRITTENDEN, 1988; WATKINSON, 1992) e segundo os estudos conduzidos por Bott (1995), as reações mais prováveis de acontecer se enquadram em um dos três tipos:

1. Auto-oxidação;
2. Polimerização;
3. Decomposição térmica.

Nas indústrias de petróleo, um indicativo que um equipamento se encontra incrustado é o aumento da resistência térmica ou da perda de carga. O aumento da camada incrustada aumenta a espessura da parede entre a fonte de calor e o fluido, provocando um aumento da resistência de troca térmica. Aumentando-se a espessura da camada incrustada, diminui-se o diâmetro útil das tubulações por onde escoar o fluido, acarretando um aumento da perda de carga do sistema (Bott, 1995).

A espectrofotometria no infravermelho próximo NIR já vem sendo aplicada em diversos estudos como forma de se obter um melhor conhecimento dos fenômenos associados ao comportamento de petróleos e de suas misturas, sendo uma ferramenta de previsão de propriedades físicas e químicas das moléculas, como por exemplo, a previsão do SARA, constante dielétrica, elasticidade do filme, índice de acidez total, viscosidade, tamanho de partícula, entre outras (SJÖBLOM *et al.*, 2003; ASKE, 2002).

O uso desta técnica como ferramenta indireta de avaliação das propriedades dos petróleos com o objetivo de se correlacionar propriedades associadas a modelos multivariados como, por exemplo, o PCA, o PCR e o PLS, viabilizaram a análise do fenômeno de agregação dos asfaltenos na presença de desemulsificantes e do efeito de dispersante dos agregados de asfaltenos. Estes modelos permitiram a classificação e previsão de propriedades físicas e químicas (ASKE, 2002; MIDTTUN *et al.*, 2000).

Nos estudos de Kallevik *et al.* (2000), foi utilizada o NIR na região entre 1100-2250 nm em conjunto com métodos multivariados de regressão com o intuito de se obter correlações entre a ocorrência das resinas e asfaltenos e a característica da emulsão. Foi verificada que as amostras que contêm apenas asfaltenos em relação as que contêm apenas resinas apresentaram maior densidade ótica. A técnica desenvolvida também propiciou a construção de modelos multivariados fundamentados na análise por regressão PLS capazes de prever os teores de resinas e de asfaltenos e um modelo de segunda ordem para prever a estabilidade da emulsão a partir dos resultados obtidos (KALLEVIK *et al.*, 2000).

Auflem (2001) confirmou que na interface de uma emulsão água e óleo ocorre migração das espécies polares que apresentam menores massas molares (resinas) ocasionando, portanto, uma interação entre asfaltenos e resinas na interface da gota. Os fatores associados a esta interação que determinam o posicionamento das resinas são: balanço hidrofílico/lipofílico, estrutura molecular e características dos sólidos presentes na interface. As resinas com grande atividade interfacial podem ter características que afetam a solvência dos asfaltenos, ocasionando a sua precipitação e formando gotículas de água junto ao precipitado, aumentando a estabilidade do meio (AUFLEM, 2001).

Coutinho (2005) em estudos conduzidos no Departamento de Engenharia Química (NTNU), avaliou a correlação da estabilidade com as propriedades físicas e químicas dos petróleos brasileiros (Marlim Sul, Blend Marlim, Blend Albacora, Blend Cabiúnas e Árabe Leve com Resíduo Atmosférico). Através de técnicas multivariadas e da espectrofotometria NIR foram avaliadas a influência dos teores de asfaltenos e de suas formas de agregação sobre a estabilidade das emulsões (COUTINHO, 2005).

Os estudos conduzidos nesta tese foram direcionados a análise de espectroscopia NIR de petróleos com características distintas com relação a sua composição (SARA), visando obter um perfil cinético capaz de identificar amostras com forte tendência a propiciarem o fenômeno de agregação dos asfaltenos e sua correlação com o potencial de formação de emulsões estáveis. Os modelos dinâmicos de estado aplicados neste estudo foram de primeira ordem pura, de primeira ordem de resposta invertida e de segunda ordem pura.

5.2 Técnicas Espectroscópicas utilizadas no estudo da agregação dos asfaltenos

Na tentativa de descrever o comportamento de fases dos asfaltenos no desenvolvimento de modelos físicos e matemáticos em relação à precipitação, vários autores vêm utilizando diversas técnicas para determinação do início da precipitação.

Algumas restrições ao estudo deste fenômeno estão associadas às seguintes características: (a) opacidade do meio, que dificulta a identificação do precipitado na avaliação por métodos visuais que, particularmente, dependendo do método adotado, podem inferir erros significativos; (b) natureza complexa dos petróleos que interfere no grau de dispersão dos asfaltenos; (c) petróleos com baixos teores de asfaltenos; (d) presença de partículas em suspensão.

Nestes casos, a confiabilidade das técnicas capazes de detectar este fenômeno são restritas. Diversos estudos foram realizados utilizando o NIR com intuito de se determinar o limiar de floculação (KALLEVIK *et al.*, 2000; ASKE, 2000; COUTINHO, 2005).

O uso da espectroscopia no infravermelho próximo destaca-se por ser capaz de fazer leituras no petróleo puro ou previamente diluído. Na região de NIR (780 a 2500 nm) o sistema, com agregados de asfaltenos, pode se submeter a transições eletrônicas, assim como transições vibracionais (ASKE, 2000) e possibilitando a análise dos asfaltenos e resinas. O início da floculação dos asfaltenos pode ser determinado através do monitoramento da intensidade de absorção *versus* o volume de floculante, no comprimento de onda de 1600 nm, que sofre variação significativa no comportamento da curva quando ocorre a precipitação. O início de precipitação é medido no ponto igual ao valor mínimo de intensidade de absorção na curva.

Uma variável importante na análise da estabilidade das frações asfálticas na dispersão constituída de petróleo e avaliação da influência do parâmetro de solubilidade sobre esta estabilidade. A escolha do comprimento de onda, a ser empregado para esta avaliação fez parte dos estudos desenvolvidos por Garreto (2011), foram avaliadas diluições de petróleo em n-heptano por NIR na faixa de comprimento de onda de 1280 a 2560 nm. Tomando-se como referência a curva de intensidade de absorção determinada pelo experimento, foram observados que 13 mL de n-heptano foi a quantidade necessária para induzir o início de precipitação dos asfaltenos detectado em 1600 nm, as curvas apresentaram uma melhor continuidade, confirmando estudos desenvolvidos anteriormente (GARRETO, 2011).

A espectroscopia UV-VIS foi aplicada por Mansur e colaboradores (2009) com o objetivo de se determinar o início da precipitação dos asfaltenos por meio da titulação com o floculante n-heptano. A intensidade de absorção foi medida a 850 nm. Por meio da titulação, do sistema contendo asfaltenos, com o floculante foi possível construir um gráfico de intensidade de absorção em função do volume de floculante que corresponde ao valor de intensidade mínima de absorção que corresponde ao início da precipitação (MANSUR *et al.*, 2009).

Estudos desenvolvidos por Garreto (2011) comprovaram que o comportamento associado à precipitação dos asfaltenos, em petróleo e/ou sistema-modelo podem ser realizados pelas técnicas de microscopia óptica, UV-VIS e NIR. Os resultados obtidos por microscopia óptica foram mais precisos aos obtidos por NIR e UV-VIS, foi atribuído a estas diferenças ao fato de que à medida que se adiciona o floculante espera-se que os valores de intensidade de absorção decresçam pelo efeito de diluição do sistema. Entretanto, quando a quantidade de floculante é suficiente para induzir a precipitação dos asfaltenos, a presença desses precipitados faz com que a intensidade de absorção aumente. Dessa forma, o ponto de início de precipitação corresponde ao ponto de valor mínimo de intensidade de absorção da curva. Bem como nas análises por UV-VIS, estes resultados também serão mais precisos quanto maior for o número de pontos que descrevem a curva (GARRETO, 2011).

5.2.1 Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR) .

A região do espectro infravermelho abrange o intervalo de comprimento de onda de 780 nm a 1.000 μm (ou, em número de onda, 12.800 a 10 cm^{-1}). Essa região é dividida em três partes, que recebem nomes de acordo com a sua proximidade do espectro visível (SKOOG e LEARY, 1992).

Para se compreender a interação da radiação NIR com uma molécula, é preciso estudar o comportamento vibracional das ligações químicas. O modelo do oscilador harmônico é utilizado para ilustrar a vibração da ligação de uma molécula diatômica. Nesse modelo, um átomo participante de uma ligação química se desloca em relação ao outro átomo numa determinada frequência, definida pela força da ligação e pelas massas dos átomos envolvidos,

conforme a Lei de Hooke. Embora esse modelo possa dar uma visão do que acontece com as vibrações moleculares, ele apresenta falhas quando aplicado a moléculas reais. Assim, alguns fenômenos moleculares precisam ser levados em consideração. Por exemplo, à medida que dois átomos se aproximam, num movimento de vibração molecular, existem forças de repulsão de Coulomb entre os dois núcleos atômicos. Isso faz com que a energia potencial aumente mais intensamente do que no modelo do oscilador harmônico. Além disso, se a distância interatômica aumentar significativamente, ocorrerá a dissociação da molécula, o que também acarreta numa distorção no modelo do oscilador harmônico. Uma molécula em vibração possui níveis energéticos discretos ou quantizados.

Num oscilador harmônico, as diferenças de energia entre dois níveis energéticos são sempre iguais e a única transição energética possível é entre níveis de energia adjacentes, ou seja, com $\Delta v = \pm 1$. Num sistema molecular real, de comportamento anarmônico, existem diferenças entre os espaçamentos dos níveis energéticos e transições de mais de um nível energético são permitidas (Figura 5.1 A).

O modelo anarmônico permite também transições de mais de um nível energético ($\Delta v > 1$), como $v=0 \rightarrow v=2$ ou $v=0 \rightarrow v=3$, que são denominadas sobretons, além de bandas de combinações entre vibrações. Também devido a diferenças de espaçamento entre os níveis energéticos, as frequências das absorções dos sobretons não são exatamente 2 ou 3 vezes a frequência da radiação absorvida na transição fundamental (Figura 5.1 B).

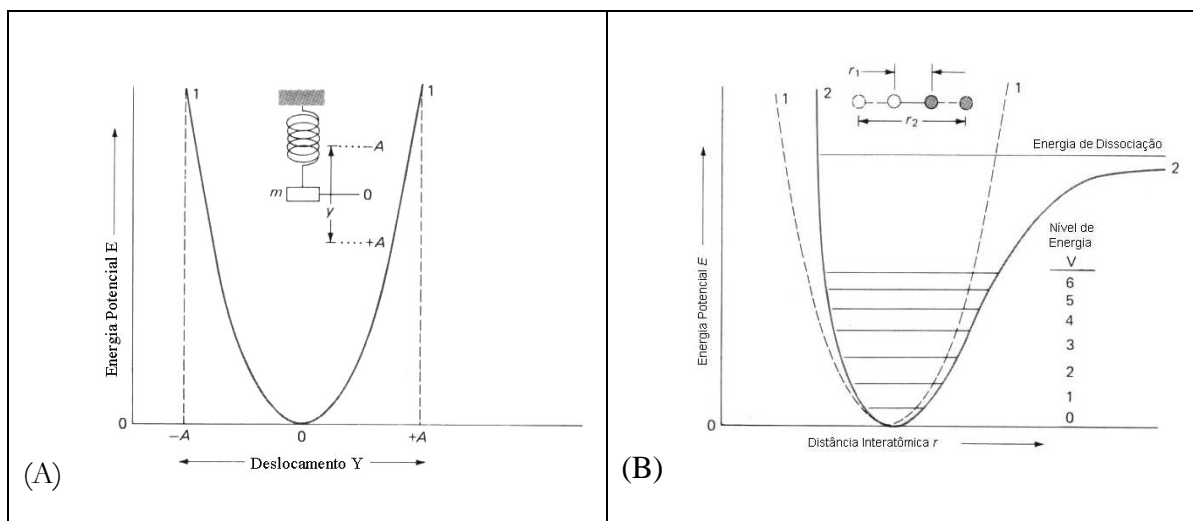


Figura 5.1 - (A) Perfil da Energia Potencial – Modelo Harmônico, (B) Perfil da Energia Potencial – Modelo Anarmônico (BUENO, 2004)

A ocorrência de sobretons e bandas de combinações são explicadas pelo efeito da anarmonicidade elétrica. Essa anarmonicidade afeta o momento dipolar, que não tem dependência linear com a distância interatômica.

Outra condição deve ser atendida para que a molécula possa absorver a radiação NIR. O deslocamento dos átomos em vibração precisa produzir uma alteração do momento dipolar da molécula ou do grupo de átomos em vibração. Tal alteração do momento dipolar permite a interação do componente elétrico da radiação eletromagnética incidente com a molécula.

Para a ocorrência das bandas de combinação, é necessário que pelo menos uma das vibrações de combinação seja ativa, ou seja, que produzam uma alteração do momento dipolar. Isso implica que moléculas diatômicas homonucleares não absorvem radiação no intervalo do espectro infravermelho, visto que suas vibrações não produzem alterações no momento dipolar.

A intensidade de absorção da radiação está relacionada com a magnitude da alteração do momento dipolar e ao grau de anarmonicidade da ligação. As ligações químicas que envolvem o átomo de hidrogênio e elementos mais pesados, como o oxigênio, o carbono, o nitrogênio e o enxofre, são altamente anarmônicas e produzem vibrações com grande variação no momento dipolar. As transições fundamentais dessas vibrações absorvem radiação infravermelho no intervalo de 3.000 a 4.000 nm, produzindo bandas de sobretons e combinações na região NIR. Assim, pode-se afirmar que o espectro NIR é caracterizado por bandas de absorção de sobretons e bandas de combinação (PASQUINI, 2003).

5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise de Raios-X.

Esta técnica permite identificar a composição química dos elementos presentes na amostra através do bombardeamento por feixe de elétrons. A resolução do espectrômetro é limitada pelo espectro contínuo de raios-X. A quantificação e identificação dos elementos presentes na amostra são obtidas através das intensidades dos raios-X emitidos que são aproximadamente proporcionais às frações em peso de cada elemento emitindo radiação. Entretanto, a razão de intensidade, em relação a um padrão de composição conhecida, não necessariamente reflete a razão de concentração com precisão suficiente, sendo necessária a utilização de vários fatores de correção. Apesar de ser possível a obtenção de resultados

semiquantitativos, mesmo sem o uso de padrões, o procedimento normal consiste em se obter a concentração a partir de relações de intensidade de raios X da amostra de um padrão apropriado. Quando a composição da amostra é próxima do padrão, o efeito da matriz sobre os raios X é insignificante e a análise se reduz à comparação das intensidades observadas. Entretanto, na maioria dos casos, utilizam-se padrões de elementos puros, porque é possível caracterizá-los com bastante precisão. Mas, nesses casos, a precisão da análise depende fortemente do modelo de correção.

Na microscopia eletrônica de varredura (SEM), os sinais de maior interesse para a formação de imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primário vai varrendo a amostra, estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução; já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição. Os sinais retroespalhados também contêm informações sobre a topologia da amostra, pois o coeficiente de emissão dos elétrons retroespalhados depende do ângulo de incidência do feixe de elétrons primários com a superfície da amostra. Em alguns casos, a imagem produzida consiste de contraste de composição e contraste topográfico.

5.2.3 Modelagem dos processos envolvidos no fenômeno de agregação dos asfaltenos.

Fenômenos físico-químicos decorrentes de mistura de um ou mais componentes normalmente têm comportamento dinâmico. Isso significa que as alterações físico-químicas têm início no momento da mistura, levam um tempo para se completar e atingem novos patamares estacionários.

O momento da mistura pode ser visto como um momento de transição quase instantânea. Sendo ela a causa, é também uma variável de entrada (input) e que pode ser matematicamente interpretada como uma transição na forma de degrau. Isso significa que a mistura pode ser modelada por expressão da forma:

$$u(t) = \begin{cases} u_s + \Delta u & \leftrightarrow t \geq 0 \\ u_s & \leftrightarrow t < 0 \end{cases}$$

Os sistemas utilizados para modelagem do fenômeno de agregação dos asfaltenos nas amostras de petróleos foram: o de primeira ordem, segunda ordem e de primeira ordem resposta inversa. Estes algoritmos são adequados para análise de sistemas dinâmicos de resposta transitória e as soluções analíticas são associadas a estas respostas. Considera-se, para critério de análise, um conjunto de equações diferenciais com o objetivo de se obter uma solução analítica para qualquer entrada no domínio do tempo, conforme a equação 5.1.

$$y^{(n)} + a_1 y^{(n-1)} + \dots + a_{n-1} y + a_n y = K_p u \quad (\text{Eq. 5.1})$$

Onde os coeficientes a_1, a_2, \dots , são constantes, y é a variável dependente, t é a variável independente e $u(t)$ é a função de entrada.

A solução completa desta equação diferencial $y(t)$ pode ser resolvida em duas etapas: y_c solução complementar (t) e a solução particular $y_p(t)$. A solução complementar é encontrada igualando o lado direito da equação a zero e resolvendo a equação diferencial homogênea associada. A solução particular $y_p(t)$ depende da função de entrada $u(t)$. Se a solução complementar se aproximar de zero ou um valor constante ao longo do tempo (t), o sistema está em estado estacionário (BASMADJIAN, 1999; POZRIKIDIS, 1998; HANGOS e CAMERON, 2001).

Habitualmente, os químicos chamam a solução complementar (t) de y_c e a solução particular $y_p(t)$ de resposta natural forçada. Embora o comportamento natural de um sistema em si não é uma resposta para qualquer função externa ou de entrada, um estudo deste tipo de comportamento também revela características que serão úteis na predição da resposta forçada.

As duas respostas, natural e a forçada, de um sistema dinâmico são constituídas de duas partes: a resposta transitória e a resposta em estado estacionário. A resposta transitória refere-se ao processo gerado do estado inicial ao estado final. A resposta em estado estacionário refere-se à maneira pela qual a saída do sistema se comporta quando se aproxima do infinito (t). A resposta transiente de um sistema dinâmico geralmente apresenta amortecimento de vibrações antes de atingirem um estado estável.

O sistema de primeira ordem é geralmente um sistema de desequilíbrio e de acúmulo. A resposta ao degrau do sistema de primeira ordem deixa clara a forma como um sistema de acúmulo se reorganiza sob uma súbita mudança em um dos seus termos de equilíbrio. Supondo que o sistema está em certo nível de sua produção variável Y e que em $t = 0$ é

sujeito a uma súbita mudança de nível $U+u_b$ na variável de entrada (U_b é a diferença entre o estado de novos e antigos) e que a variável de saída é instantânea $Y + y$, a resposta $y(t)$ deve ser encontrada pela primeira igualando as condições de desequilíbrio e de acumulação. Um modelo matemático deste sistema obedece à equação básica dada pela equação 5.2.

$$Cdy = qdt \quad (\text{Eq. 5.2})$$

Onde C é um termo de capacitância e q é um termo de fluxo. O termo de fluxo é geralmente expresso através de um conceito de resistência, melhor compreendido por uma equação do tipo da equação 5.3.

$$q = \frac{y_b - y}{R} \quad (\text{Eq. 5.3})$$

Depois de fazer a substituição apropriada, nas duas últimas equações encontram-se os termos que vão ser aplicados nas equações diferenciais de sistema de primeira ordem, conforme a equação 5.4.

$$\tau \frac{dy}{dt} + y = y_b \quad (\text{Eq. 5.4})$$

Onde $\tau = RC$, denominado sistema com tempo constante.

O sistema de primeira ordem de ordem inversa representa bem fenômenos químicos em desequilíbrio e acúmulo. Para obter a resposta ao degrau de um sistema deste tipo, uma equação diferencial deve ser resolvida, equação 5.5.

$$y = y_b(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (\text{Eq. 5.5})$$

Os parâmetros y_b e τ podem ser previamente conhecidos ou determinados por ajuste dos dados experimentais através dos métodos de máxima verossimilhança, como foi aplicado neste estudo.

Outra classe de modelos dinâmicos são aqueles chamados de segunda ordem, que são aplicados quando se tem desequilíbrio associados ao fenômeno; neste caso, não só os termos de acúmulo são importantes, mas também existem termos na expressão que envolvem resistência e amortecimento ao fluxo. Esta abordagem é mais comumente encontrada em sistemas de natureza mecânica. Modelos de sistema de segunda ordem também podem ser

aplicados quando dois fenômenos são concomitantes. O sistema de equações diferencial que expressa este modelo é apresentado na equação 5.6.

$$\tau^2 \frac{d^2 y}{dt^2} + 2\xi\tau \frac{dy}{dt} + y = y_b \quad (\text{Eq. 5.6})$$

Nesta equação, ξ é o fator de amortecimento. O amortecimento estará sempre presente nestes sistemas, embora em alguns casos, pode ser desprezível.

Aqui, novamente, a fim de se obter a resposta ao degrau desse sistema, uma equação diferencial deverá ser resolvida. A solução é fortemente dependente do fator de amortecimento ξ . Ao inspecionar a equação característica associada ($\tau^2 x^2 + 2\xi\tau x + 1 = 0$), cuja solução depende dos termos discriminantes, se o coeficiente de amortecimento for alto ($\xi > 1$), as duas raízes são reais e distintas. Isto corresponde a um sistema superamortecido, que não exibe qualquer característica oscilatória e é mais típico dos fenômenos químicos. Nesse caso, os métodos clássicos de composição de funções coordenadas independentes, embora não relatado aqui, leva à seguinte expressão final para a resposta do sistema, equação 5.7.

$$y = y_b \left[1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \cosh(\sqrt{\xi^2 - 1} \frac{t}{\tau}) + \frac{\xi}{\sqrt{\xi^2 - 1}} \sinh(\sqrt{\xi^2 - 1} \frac{t}{\tau}) \right] \quad (\text{Eq. 5.7})$$

Um terceiro tipo de modelo a ser considerado são os sistemas de resposta de ordem inversa. Estes sistemas são aplicados quando se tem fenômenos paralelos simultâneos, cujos efeitos são diferentes em magnitude, direção e velocidade. Geralmente, um dos fenômenos apresenta um gradiente de velocidade em uma direção e um segundo mais lento em direção contrária. Na maioria dos casos, basta acrescentarem dois termos de primeira ordem à equação da resposta inversa na sequência, conforme mostra a equação 5.8.

$$y = y_{b1}(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}}) - y_{b2}(1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}}) \quad (\text{Eq. 5.8})$$

Os modelos de segunda ordem ou de resposta inversa aplicados neste estudo foram obtidos através de ajuste dos dados experimentais pelo método de máxima verossimilhança.

5.3 Experimental.

5.3.1 Amostras.

Para realização desse estudo, foram analisadas amostras de petróleos oriundas das bacias produtoras brasileiras (cinco óleos brutos) e petróleos da costa oeste africana (três óleos brutos). Todos os petróleos puros, com a caracterização *crude assay* realizada pelo CENPES, estão descritos nas Tabelas 5.1 e 5.2.

As amostras dos petróleos foram coletadas de acordo com as normas ASTM D 4057 e mantida em um recipiente selado. A amostra foi resfiada ($T < 5^{\circ}\text{C}$) e homogenizada antes de ser retirada do frasco, para evitar a perda de hidrocarbonetos voláteis. Para as amostras com teor de água superior a 0,3% em volume, a amostra foi desidratada conforme descrito no Capítulo 2.

Tabela 5.1 Características dos petróleos importados.

<i>Petróleo</i>	<i>API Grau</i>	<i>Asfaltenos (mm %)</i>	<i>Saturados (mm %)</i>	<i>Aromáticos (mm %)</i>	<i>Naftênicos (mm %)</i>
A	34,5	<0,5	38,27	19,72	41,93
B	43,7	<0,5	65,33	18	15,82
C	41,9	0,1	42,99	16,88	40,11

Tabela 5.2 Características dos petróleos nacionais (SARA) e grau API.

<i>Petróleo</i>	<i>API Grau</i>	<i>Asfaltenos (mm %)</i>	<i>Saturados (mm %)</i>	<i>Aromaticos (mm %)</i>	<i>Resinas (mm %)</i>
D	20,5	2,92	33,8	28,5	34,9
E	24,9	2,57	47,2	30,4	19,83
F	13,2	7,3	35,7	24,6	32,4
G	20	1,51	40,4	35,1	23
H	27	1,57	54,2	27,7	16,6

A análise dos componentes dos petróleos leves é descrita no método ASTM D 5443 utilizando cromatografia gasosa multi-dimensional (YUDIN *et al.*, 1998). A determinação de asfaltenos foi realizada seguindo a norma ASTM D 6560 (JIANG *et al.*, 2008). A análise

SARA é descrita com detalhes por Jiang *et al.* (2008) (SALEH *et al.*, 2005). Estes óleos brutos foram utilizados para preparar misturas com diferentes propriedades físicas. Algumas amostras, por conterem água livre, foram centrifugadas, com o objetivo de desidratá-las.

5.3.2 Análises por Infravermelho Próximo (NIR).

Para a obtenção dos espectros NIR, foi utilizado o Espectrômetro NIR com Transformada de Fourier (FT-NIR) Yokogawa, modelo *InfraSpec* NR800, equipado com fonte halogênica de quartzo e detector InGaAs (do inglês, Indium Gallium Arsenide), óptica de CaF_2 e cela de transmitância com caminho óptico de 10 mm, com cabo de fibra óptica (Figura 5.2). A aquisição é realizada através de sonda colocada na célula de fluxo e consiste em um conjunto formado por um feixe de fibras ópticas. O feixe de fibras ópticas, mostrado na Figura 20, tem aproximadamente 1 metro de comprimento, sendo composto por duas fibras multimodo de diâmetro igual a $600\mu\text{m}$ e a faixa espectral é de 500nm a 2500nm. A pressão adotada no sistema foi de 2 atm e a temperatura de 40°C (Figura 5.3).



Figura 5. 2 – Espectrômetro FT-NIR (*InfraSpec* NR800), banho para manter a temperatura da célula a 40°C e célula de fluxo com a manta.



Figura 5.3 – Célula de Fluxo, feixes de fibras ópticas e sistema de pressurização com Nitrogênio.

Para a realização dos ensaios, foi preparada a diluição de 1 ($\pm 0,10$) grama de amostra de petróleo e acrescentado 1,0 mL de tolueno em um balão volumétrico de 100 mL. Após agitação por 60 segundos, a mistura foi avolumada com n-heptano e agitada por mais 60 segundos. A amostra foi colocada em um banho a 40°C por 1 hora e imediatamente transferida para a célula de leitura e pressurizada.

Foram efetuadas leituras no infravermelho médio em intervalos de 1 minuto, por no mínimo 20 minutos e adquiridos os espectros através do software do equipamento. Dentre as principais configurações feitas no software no início dos experimentos e utilizadas para todas as amostras foi a aplicação da resolução em 4 cm^{-1} (256 scans) e com coletas de espectros em intervalos de aproximadamente 1 minuto, sendo que o término das coletas se deram com 25 minutos (Figura 5.4).

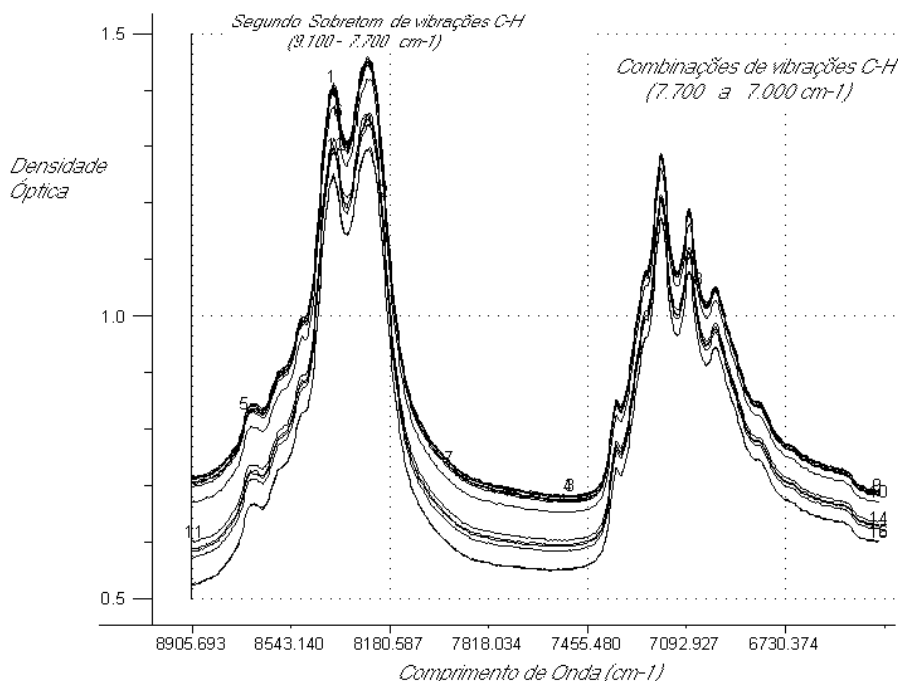


Figura 5.4 – Espectros NIR para estudo do fenômeno de agregação dos asfaltenos coletados durante um período de 25 minutos.

A escolha do comprimento de onda, a ser empregado para avaliação do fenômeno de agregação dos asfaltenos foi fundamentado nos trabalhos desenvolvidos por Aske (2000) que detectou o início da floculação dos asfaltenos e resinas através do monitoramento da intensidade de absorção *versus* o volume de floculante, no comprimento de onda de 1600 nm (ASKE, 2000).

Nesta tese foi adotado um comprimento de onda fixo ($7.172,959\text{ cm}^{-1}$) para análise dos modelos dinâmicos (vibrações C-H). O incremento da linha de base observado (Figura 5.4) pode ser atribuído ao fenômeno de agregação dos asfaltenos, grandes moléculas que agem como partículas espalhando o feixe de luz, e ocorre devido às transições $\pi\pi^*$ e $n\pi$ das moléculas de asfaltenos (ASKE *et al.*, 2002).

5.3.3 Programas de Computador aplicados (Softwares).

Para coletar os espectros foi utilizado o software da Yokogawa Electric Corp, denominado SpectLand Ver.2.03. Os espectros foram processados no software The Unscrambler 9.6 (CAMO ASA, Oslo, Noruega).

5.3.4 Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).

Para obtenção dos agregados de asfaltenos, foram pesados 2 gramas ($\pm 0,01$) de cada petróleo e diluídos com 6,7 mL de tolueno. Uma alíquota de 2 mL desta solução foi solubilizada em 23 mL de n-heptano. Em seguida, esta solução foi deixada por 24 horas no escuro para a formação dos agregados. O precipitado foi transferido para uma placa de Petri até evaporação completa do solvente (Figura 5.5).

A morfologia das partículas retidas nestes agregados foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura, utilizando o microscópio JEOL JSM-6360 LV (Tóquio, Japão) com voltagem de aceleração de 20 kV e as imagens foram obtidas da superfície das partículas formadas por elétrons secundários (Figura 5.6). Para a preparação das amostras, uma pequena quantidade destas partículas foi fixada em *stubs* (porta-amostra de latão, próprios para microscopia) previamente cobertos com uma fita adesiva condutora de carbono. As partículas foram cobertas com uma fina camada de grafite pelo processo *sputtering*, com o auxílio do equipamento BAL-TEC. Foram analisadas as maiores partículas selecionadas aleatoriamente para cada amostra de agregado asfáltico, com auxílio do programa computacional Noran System Six.



Figura 5.5 – Imagem do depósito de asfaltenos obtido a partir da agregação com n-heptano. A amostra à esquerda refere-se aos agregados asfálticos do petróleo H e a amostra à direita corresponde aos agregados asfálticos do petróleo D.



Figura 5.6 – Microscópio Eletrônico de Varredura do Instituto de Química da Unicamp utilizado nas análises dos particulados.

5.4 Resultados e Discussão.

Os resultados e as hipóteses traçadas nos estudos anteriores demonstraram a necessidade de pesquisar outras formas de evidenciar, via espectroscopia no infravermelho próximo, o fenômeno da agregação dos asfaltenos. Alguns parâmetros favorecem a ocorrência deste fenômeno, como foi relatado por Yudin *et al.* (1998) quando estudaram a alteração da cinética de agregação dos asfaltenos em relação à solvência com misturas heptano/tolueno (YUDIN *et al.*, 1998). Por sua vez, os estudos conduzidos por Sjöblom *et al.* (2003) desenvolveram modelos multivariados através da análise do PCA, em sistemas contendo pentano, tolueno e asfaltenos em celas de alta pressão acopladas ao NIR, com a finalidade de se avaliar a agregação e precipitação dos asfaltenos (SJÖBLOM *et al.*, 2003).

A forma coloidal dos asfaltenos pepitizados pelas resinas e a presença de solventes são atribuídos a formação destes depósitos e precipitação dos asfaltenos. O índice de instabilidade coloidal, C.I.I (*Colloidal Instability Index*) é a expressão dada para estabelecer em termos de classe a instabilidade do petróleo em seus solventes e é dado a partir da equação 5.9 (COUTINHO, 2005).

$$C.I.I = \frac{\text{Saturados} + \text{Asfaltenos}}{\text{Aromáticos} + \text{Resinas}} \text{ (Eq.5.9)}$$

5.4.1 Análise das partículas presentes nos agregados de asfaltenos por microscopia óptica de varredura.

Os dados obtidos a partir dos estudos sobre o equilíbrio da adsorção dos asfaltenos em diferentes rochas indicaram que os asfaltenos adsorvem em diferentes minerais, influenciado pelo solvente usado nos experimentos. A presença de pequenas quantidades de argila em algumas rochas favorece a capacidade de adsorção (Ex. argila Berea > adsorção, arenito Berea < adsorção). Outra importante observação é que a quantidade de asfaltenos adsorvida depende da superfície do mineral e da característica química da rocha (KOKAL, 2002).

As interações entre argilas e asfalto desempenham um papel importante no processo de separação das partículas finas de petróleo. Os asfaltenos, em função de sua fração polar, são adsorvidos em argilominerais interestratificados. A adsorção em argilominerais,

como a illita $[K_xAl_2(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2]$, é rápida, favorecida energeticamente e, principalmente, irreversível. Adsorvida aos asfaltenos, reforçam a estabilidade destas suspensões de illita. A estabilidade coloidal de asfaltenos revestido por partículas de illita no petróleo se dá em função da combinação de forças eletrostáticas e de impedimento estérico (MARLOW *et al.*, 1987).

Estudos conduzidos por Dudášová *et al.* (2008) avaliaram o efeito da adsorção dos asfaltenos presentes no petróleo com a presença de diferentes minerais e argilas. Os efeitos das variáveis (concentração, temperatura e revestimento) foram avaliados sob o aspecto da estabilidade da emulsão com a aplicação da técnica Turbiscan Lab Expert. Através de análise multivariada dos dados, foi possível estudar os efeitos das diferentes variáveis na estabilidade das emulsões. A principal conclusão deste estudo foi de que os efeitos das variáveis dependem do tipo de partícula em suspensão (observado tanto pelo perfil de transmissão, como pela cinética de clarificação). Durante os primeiros 15 minutos do ensaio, os asfaltenos encontram-se revestidos e a concentração das partículas tem efeito dominante na suspensão. Com a prolongação do tempo de ensaio (75 minutos), a temperatura passa a ter influência, com exceção nas amostras contendo silicatos. Os asfaltenos revestidos também têm efeito oposto na suspensão da estabilidade, dependendo do tipo de partícula. Para o caulim e a sílica hidrofílica em suspensão, a estabilidade da suspensão teve um acréscimo provocado pelo revestimento (estabilização estérica). Para o sulfeto de ferro em suspensão, o aumento do revestimento provoca a desestabilização da suspensão (interações hidrofóbicas) (DUDÁŠOVÁ *et al.*, 2008).

Em relação à escolha da aplicação da técnica de microscopia óptica (SEM), nas partículas estabilizadas nesta suspensão, está a possibilidade de se obter maiores aumentos, e a aplicação de elétrons secundários proporcionando maior profundidade de foco, com detalhamento da topografia de superfície.

Na técnica de microscopia eletrônica de varredura, utilizada neste estudo, ocorre a passagem de corrente elétrica por um filamento de tungstênio (2.500°C), gerando a emissão térmica de elétrons. Lentes condensadoras magnéticas demagnificam a dispersão do feixe, produzindo uma sonda, que varre uma área selecionada. O volume de interação elétron-amostra (penetração da sonda na amostra) depende da energia, do ângulo do feixe e da massa atômica dos elementos presentes.

Neste estudo, utilizaram-se apenas elétrons secundários e raios-X para a composição das imagens. Os elétrons retroespalhados fornecem menor resolução espacial, mas informam sobre a composição. Estes elétrons têm maior energia, pois se aproximam muito do núcleo, sofrem espalhamento e re-emergem da superfície, chegando ao detector. O feixe de elétrons secundários, originado da interação do feixe primário com a amostra é coletado pelo cintilador e depois convertido em sinal eletrônico. A imagem é formada ponto a ponto, apresentando regiões claras e escuras. O detector fica em ângulo e a imagem é tridimensional, de alta resolução.

Os raios-X característicos, detectados por microsonda acoplada, são gerados quando o feixe de elétrons de alta energia desloca elétrons de camadas mais internas, e estas vacâncias são preenchidas por elétrons mais externos. A interação do feixe primário de elétrons com os átomos origina raios-X de energia característica de cada elemento (análise dispersiva em energia). Os valores de energia são obtidos em um intervalo fixo de tempo e são comparados com uma biblioteca de padrões na qual são identificadas as energias características de cada elemento. Foram obtidas imagens da superfície das partículas formadas por elétrons secundários, com o microscópio operando em 20 keV e também imagens por espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS), utilizando-se uma microsonda de raios-X acoplada a um software processador de dados.

O propósito desse estudo foi avaliar por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e por espectroscopia por dispersão de energia (EDS), a morfologia, o tamanho e a composição química dos elementos presentes em agregados de asfaltenos extraídos de quatro amostras de petróleos puros (D, E, G, H). Estas amostras apresentam índices de instabilidade coloidal (C.I.I.) distintos que, aliados à presença de partículas iônicas, podem favorecer ainda mais a agregação dos asfaltenos (Tabela 5.3).

Tabela 5.3 – Valores Calculados para o Índice de Instabilidade Coloidal (CII).

<i>Petróleos</i>	<i>Índice de Instabilidade Coloidal</i>
D	0,57
E	0,99
F	0,75
G	0,72
H	1,26

As Figuras 5.6 (a,b) e 5.7 (a,b) mostram a micrografia eletrônica de varredura dos agregados de asfaltenos e os espectros elementares para o petróleo H respectivamente. Foram encontradas partículas com características morfológicas diferentes, sendo que a presença de partículas de aluminossilicatos alcalinos nos agregados de asfaltenos podem interferir alteração na cinética de agregação dos asfaltenos, devido à polaridade destas moléculas.

Verificou-se, portanto que a composição química dos petróleos está diretamente ligada ao fenômeno de agregação. Porém, a presença e a composição dos particulados podem e normalmente alteram a dinâmica dos processos de agregação, como também foi observado por Sheu e Storm (1995). Dependendo das regiões produtoras do óleo, ou seja, da rocha reservatório, diferentes composições dos particulados são observadas. Estas composições podem favorecer a retenção destas partículas, estabilizando a suspensão coloidal dos asfaltenos.



Figura 5.6a – Micrografia eletrônica de varredura dos agregados asfálticos da amostra H (aumento de 350X).

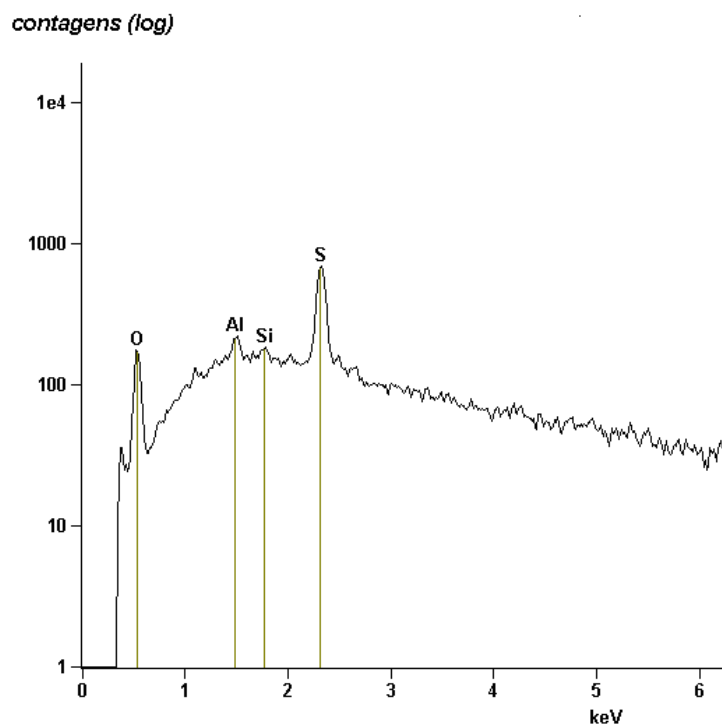


Figura 5.6b – Espectros mostrando os elementos químicos detectados na amostra H, por microanálise de raios-X, considerando 120 s de contagem.

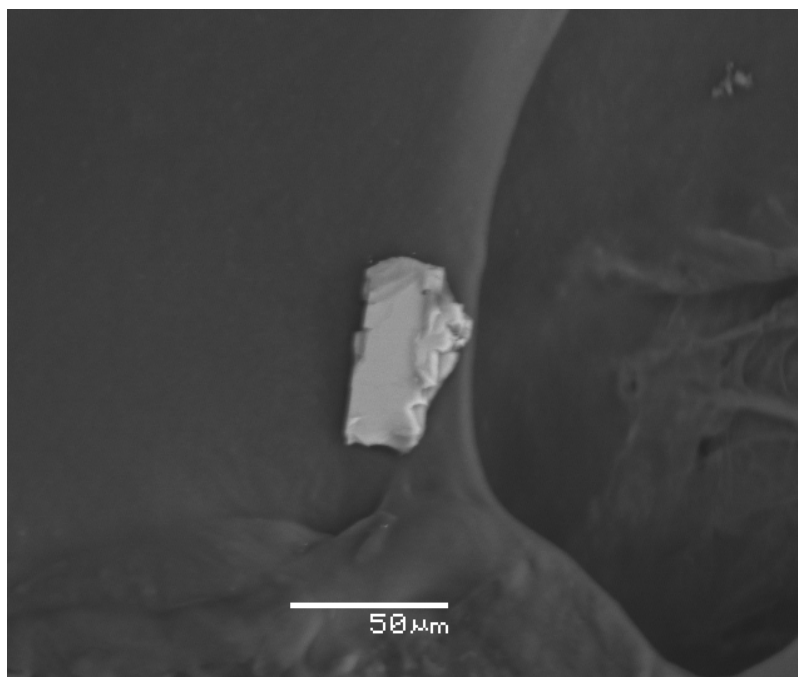


Figura 5.7a – Micrografia eletrônica de varredura dos agregados asfálticos da amostra H (aumento de 500X).

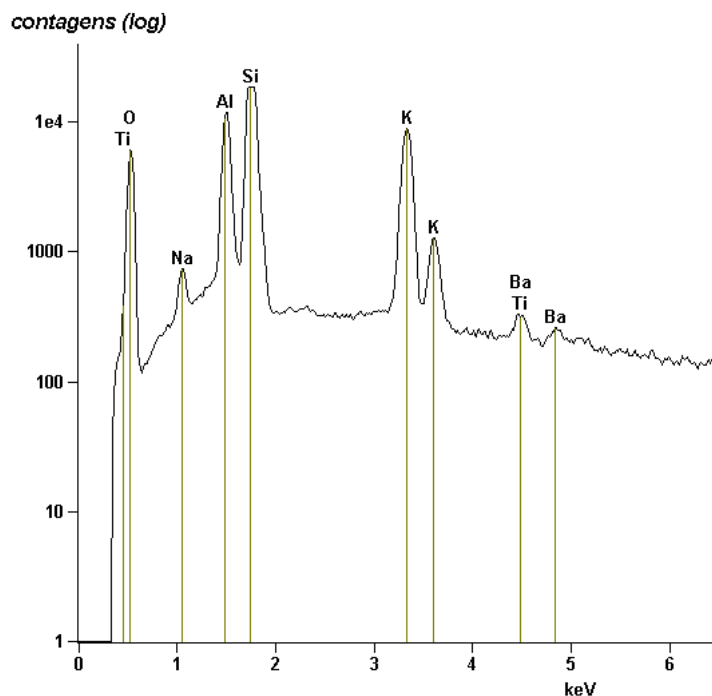


Figura 5.7b – Espectros mostrando os elementos químicos detectados na amostra H, por microanálise de raios-X, considerando 120 s de contagem.

A microanálise da Figura 5.6b indica a presença de 54,84 % m/m de oxigênio, 3,71 % m/m de alumínio, 1,31 % m/m de silício, 40,14 % m/m de enxofre. Estes valores são normalizados e pontuais referentes à partícula encontrada nos agregados de asfaltenos para o petróleo H (análise semiquantitativa).

A microanálise da Figura 5.7b indica a presença de 20,79% m/m de oxigênio, 1,12% m/m de sódio, 12,81 % m/m de alumínio, 42,58% m/m de silício, 1,60% m/m de enxofre, 21,34% m/m de potássio, 0,17% m/m de titânio e 1,18% m/m de bário. Estes valores são normalizados e pontuais referentes à partícula encontrada nos asfaltenos (análise semiquantitativa).

Nota-se que a superfície da partícula de aluminossilicato alcalino é lisa (Figura 5.7b) em relação à outra partícula (Figura 5.7a) de aparência rugosa, e um detalhe morfológico interessante: existe uma heterogeneidade na superfície de algumas partículas, que mostram ser formadas por pequenas partículas agrupadas. Este fato ocorre para as outras amostras analisadas, em partículas de tamanho intermediário. As partículas menores podem estar adsorvidas nas maiores. Entretanto, é importante salientar que a presença de pequenas

partículas foi observada também no interior destas partículas maiores, o que pode estar associado ao fenômeno de difusão, que é dependente do maior ou menor grau de miscibilidade deste solvente. Com uma alta taxa de difusão do solvente, menores relações de instabilidade coloidal tendem a reter partículas com alta porosidade.

A análise das micropartículas encontradas no asfaltenos depositados referentes à amostra D também apresenta características de aluminosilicatos. A Figura 5.5a mostra a micrografia eletrônica de varredura dos agregados de asfaltenos e o espectro da amostra de petróleo D. Para esta amostra, apenas foram encontrados partículas muito pequenas, que não puderam ser analisadas. As maiores partículas encontradas apresentaram a mesma característica morfológica.

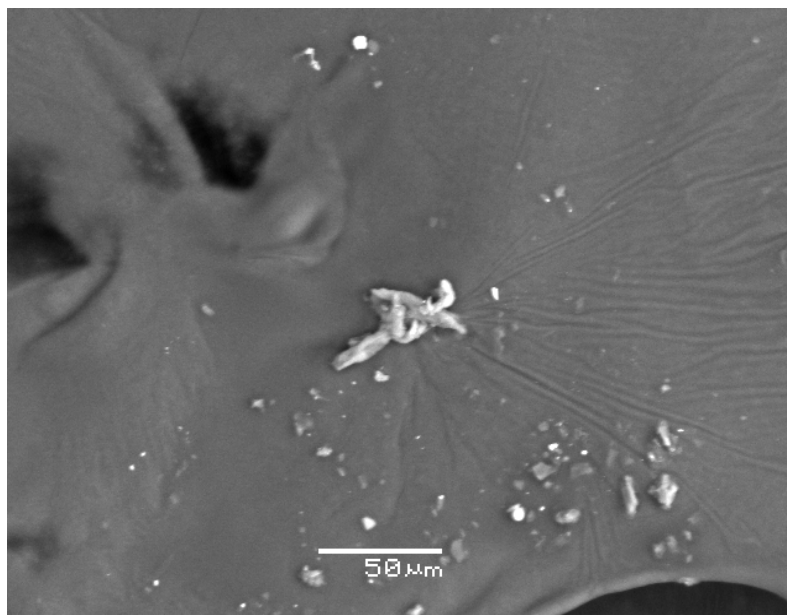


Figura 5.8a – Micrografia eletrônica de varredura dos agregados asfálticos da amostra D (aumento de 400X).

A microanálise da Figura 5.8b indica a presença de 27,82 % mm de nitrogênio, 44,59 % m/m de oxigênio, 3,73% mm de sódio, 1,1 % m/m de alumínio, 3,14 % m/m de silício, 5,30 % m/m de enxofre, 6,68 % mm de cloro, 4,49 % mm de potássio, 1,61 % mm cálcio, 0,47 % de ferro e 1,15 % mm de cobre. Estes valores são normalizados e pontuais referentes à partícula encontrada nos agregados de asfaltenos para o petróleo D (análise semiquantitativa).

Nota-se também um detalhe morfológico interessante, a existência de heterogeneidade na superfície destas partículas, formadas de micropartículas. As partículas menores podem estar adsorvidas nas partículas maiores.

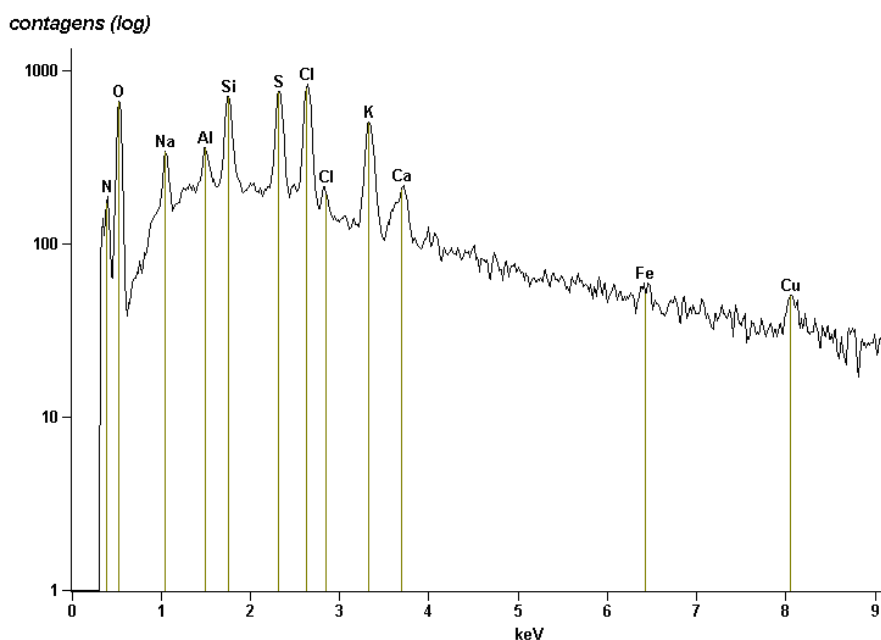


Figura 5.8b – Espectros mostrando os elementos químicos detectados na amostra D, por microanálise de raios-X, considerando 120 s de contagem

Se a influência da composição química da amostra H for considerada, verifica-se que seu índice de instabilidade coloidal é maior que o da amostra D, portanto, maior a possibilidade de retenção das partículas nos agregados asfálticos, favorecendo mais a dinâmica dos processos de agregação.

Garreto (2011) avaliou através esta influência em relação à instabilidade através da análise das imagens obtidas com o auxílio de um microscópio óptico. A floculação dos asfaltenos foi induzida pela adição de n-heptano à amostra de petróleo, previamente diluída em tolueno. Foi identificado em seus experimentos o surgimento de uma fase sólida com aspecto fractal, característica típica dos asfaltenos. Além disso, os asfaltenos extraídos de petróleos instáveis apresentam maior aromaticidade e grau de condensação mais elevado do que os asfaltenos extraídos de petróleos estáveis favorecendo a deposição de partículas nesta fase sólida. (Leon *et al.*, 2000).

Em outra micrografia realizada na amostra do petróleo B, nota-se a presença de micropartículas com detalhes morfológicos diferentes. Na superfície da partícula de

aluminossilicato (Figura 5.9a) em relação à outra partícula (Figura 5.10a) de aparência rugosa, nota-se também um detalhe morfológico interessante: existe uma heterogeneidade na superfície de algumas partículas, que parecem ser formadas por pequenas partículas agrupadas (Figura 5.10a). Este fato ocorreu para outras amostras analisadas, em partículas de tamanho intermediário. As partículas menores podem estar adsorvidas nas maiores.

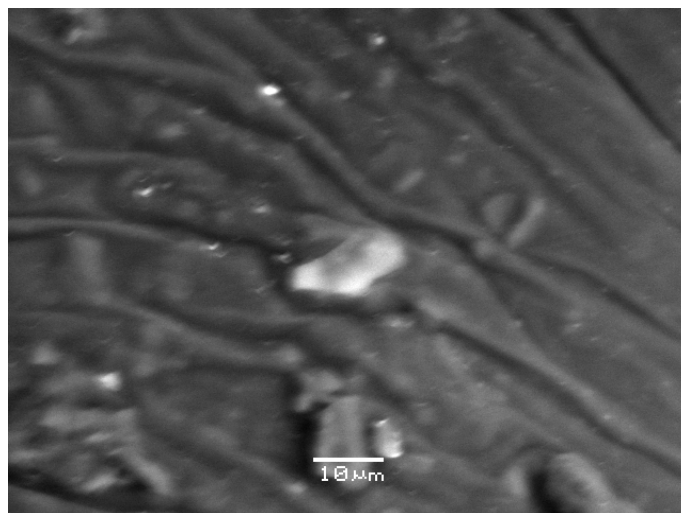


Figura 5.9a – Micrografia eletrônica de varredura dos agregados asfálticos da amostra B (aumento de 1300X).

A microanálise da Figura 5.9b indica a presença de 66,37 % m/m de oxigênio, 16,15 % m/m de alumínio, 17,76 % m/m de silício, 0,29 % m/m de enxofre, 0,31 % mm de cloro, 0,36 % mm de potássio, 0,92 % de ferro e 0,85 % mm de cobre. Estes valores são normalizados e pontuais referentes à partícula encontrada nos agregados de asfaltenos para o petróleo B (análise semiquantitativa).

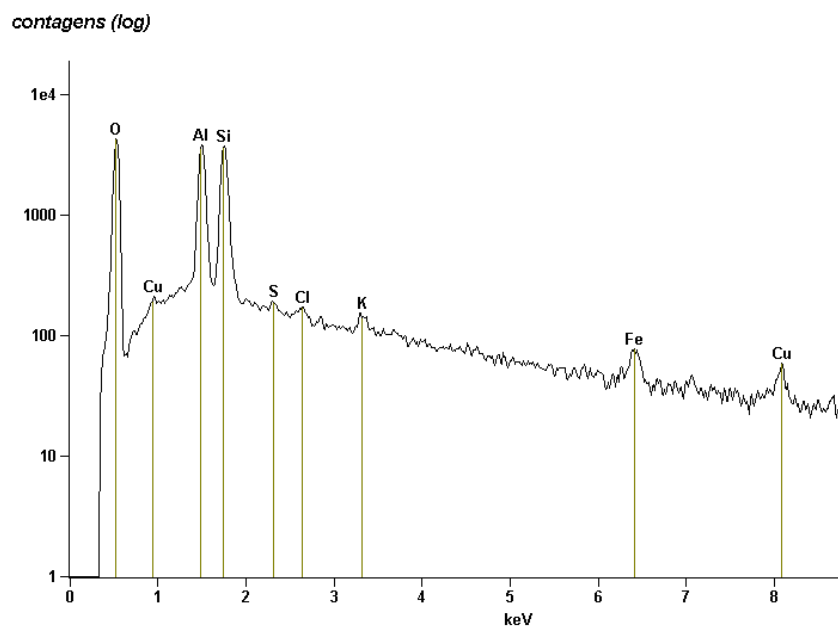


Figura 5.9b – Espectros mostrando os elementos químicos detectados na amostra B, por microanálise de raios-X, considerando 120 s de contagem.

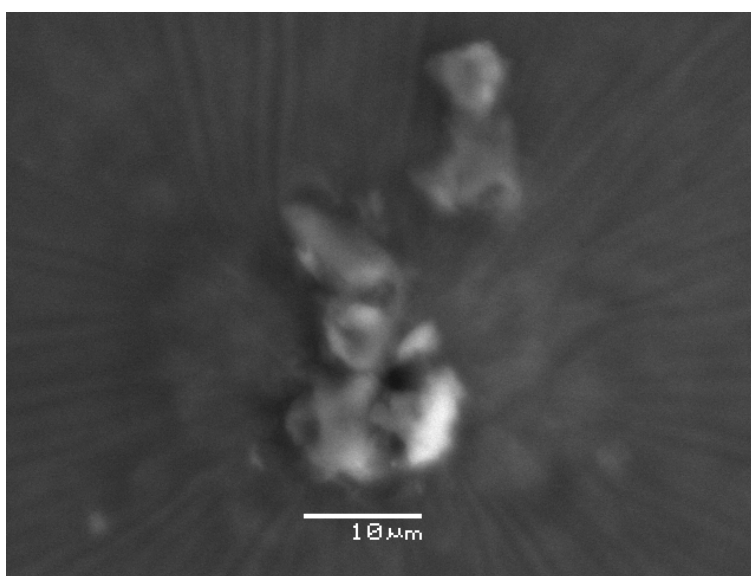


Figura 5.10a – Micrografia eletrônica de varredura dos agregados asfálticos da amostra B (aumento de 2300X).

A microanálise da Figura 5.10 b indica a presença de 80,70 % m/m de oxigênio, 4,87 % m/m de alumínio, 4,16 % m/m de silício, 4,90 % m/m de enxofre, 4,20 % mm de cloro, 1,18 % mm de cálcio. Estes valores são normalizados e pontuais referentes à partícula encontrada nos agregados de asfaltenos para o petróleo B (análise semiquantitativa).

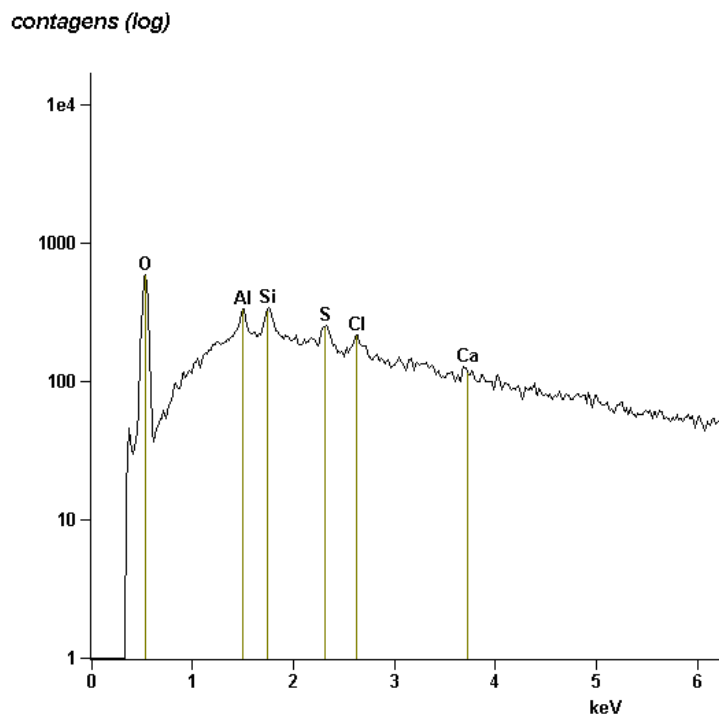


Figura 5.10b – Espectros mostrando os elementos químicos detectados na amostra B, por microanálise de raios-X, considerando 120 seg de contagem.

A análise das micropartículas encontradas no asfaltenos depositados referentes à amostra G também apresenta a presença de aluminosilicatos. A Figura 5.11a mostra a micrografia eletrônica de varredura dos agregados de asfaltenos e o espectro da amostra de petróleo G. Para esta amostra, apenas foram encontrados partículas muito pequenas, com característica amorfa.

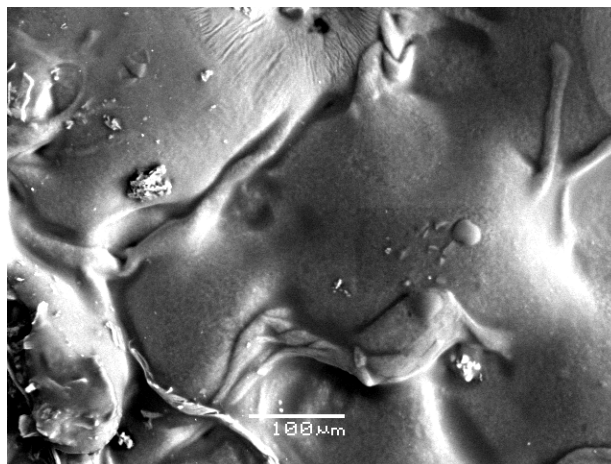


Figura 5.11a – Micrografia eletrônica de varredura dos agregados asfáltênicos da amostra G (aumento de 200X).

A microanálise da Figura 5.11b indica a presença de 81,98 % m/m de oxigênio, 4,62 % m/m de alumínio, 5,88 % m/m de silício e 7,53 % m/m de enxofre. Estes valores são normalizados e pontuais referentes à partícula encontrada nos agregados de asfaltenos para o petróleo G (análise semiquantitativa).

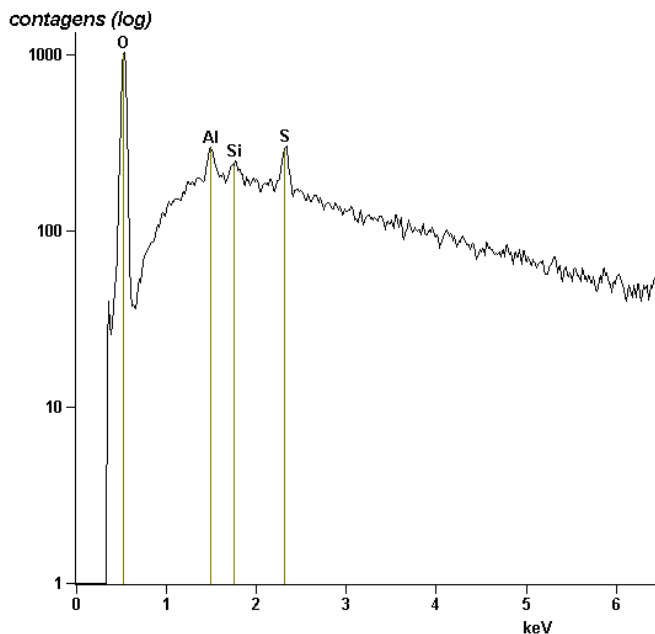


Figura 5.11b – Espectros mostrando os elementos químicos detectados na amostra G, por microanálise de raios-X, considerando 120 seg de contagem

Uma característica morfológica muito interessante nestas amostras é a heterogeneidade e o agrupamento das micropartículas mostrando padrões não regulares de organização. Em alguns casos, até mesmo uma discreta auto-organização é observada, formando estruturas irregulares. Já a presença em maiores teores do potássio infere uma organização e não rugosidade às partículas (Figura 5.7a).

5.4.2 Análise da cinética da agregação dos asfaltenos através de modelos dinâmicos.

Estudos desenvolvidos por Loh e colaboradores (2001) sobre a atividade interfacial dos asfaltenos extraídos com n-heptano e n-pentano permitiu avaliar que a atividade interfacial caminha junto com o caráter associativo dos asfaltenos. Observaram também que

estes asfaltenos não associados desempenham papel fundamental na estabilidade do meio (Loh *et al.*, 2001).

Outro aspecto importante a ser avaliado, por exemplo, é o efeito das resinas na estabilidade dos asfaltenos inibindo a agregação entre eles. Kipatrick e colaboradores realizaram a caracterização de frações de asfaltenos obtidas a partir de misturas entre *n*-heptano/tolueno com auxílio da modalidade de espalhamento de luz para estimar o tamanho dos agregados (KILPATRICK *et al.*, 2003b).

Com os resultados obtidos a partir da análise multivariadas dos espectros, foi possível estabelecer um modelo matemático para avaliar o fenômeno de agregação com os petróleos puros e suas respectivas misturas. Foram elaborados dois conjuntos de amostras com o intuito de prever as influências da composição dos petróleos neste processo (Tabela 5.4 e Tabela 5.5).

Tabela 5.4 – Composição do primeiro grupo de petróleos.

<i>Amostras</i>		<i>Composição dos petróleos e misturas</i>	
E		100 [mm %]	
F		100 [mm %]	
G		100 [mm %]	
H		100 [mm %]	
P10	F [2 mm %]	H (70 mm %)	A(28 mm %)
P12	P 9 (70 mm %)	E (30 mm %)	
P13	P10 (70 mm %)	E (30 mm %)	
P9	F (2 mm %)	H (70 mm %)	B (28 mm %)

Tabela 5.5 – Composição do segundo grupo de petróleos.

<i>Amostras</i>		<i>Composição dos petróleos e misturas</i>	
D		100 [mm %]	
E		100 [mm %]	
F		100 [mm %]	
P1	F (2 mm %)	D (70 mm %)	B (28 mm %)
P3	F (2 mm %)	D (70 mm%)	C (28 mm %)
P6	P1 (70 mm %)	E (30 mm %)	
P8	P3 (70 mm %)	E (30mm %)	

O primeiro modelo dinâmico estudado foi o de primeira ordem de resposta invertida. Esse tipo de modelo, como já foi descrito neste capítulo, reflete uma questão de fenômenos opostos com dinâmicas ou velocidades diferentes. Ele foi o mais adequado para as amostras deste conjunto de dados (Tabela 5.6). Os parâmetros Kp_1 e Kp_2 são os ganhos calculados e τ_l

and τ_2 são as constantes relacionadas ao tempo, ajustadas a partir dos dados experimentais. As respostas são v_{max} (velocidade máxima de agregação) e t_{max} (tempo máximo de agregação).

Tabela 5.6 – Respostas obtidas com a aplicação do Modelo de Primeira Ordem de Resposta Inversa para as amostras E, F, H, P9, P10, P12 e P13.

<i>Amostras</i>	<i>Kp₁</i>	<i>τ_1</i>	<i>Kp₂</i>	<i>τ_2</i>	<i>Error</i>	<i>t_{max}</i>	<i>v_{max}</i>
E	29,999	26,927	24,771	20,264	0,000829	30,878	0,0875
F	55,181	29,455	68,362	40,092	0,0236	44,676	0,1484
H	24,608	324,387	21,878	278,557	0,00178	36,875	0,0034
P9	64,086	126,284	64,282	127,037	0,0000259	188,192	0,00068
P10	63,979	125,534	64,759	127,956	0,00024	173,075	0,0025
P12	63,458	124,123	65,065	129,027	0,000501	171,367	0,0051
P13	14,422	65,717	16,244	78,133	0,00111	93,935	0,0099

As respostas obtidas a partir deste modelo dinâmico sofrem as influências relacionadas à agregação dos asfaltenos pelo solvente (n-heptano) e pela presença dos particulados nas amostras; esta influência pode ser visualizada nas Figuras 5.9 e 5.10.

Observa-se que o modelo de primeira ordem de resposta inversa é o de melhor ajuste aos dados experimentais. É aplicado quando se tem fenômenos paralelos simultâneos, cujos efeitos são diferentes em magnitude, direção e velocidade. Geralmente, um dos fenômenos apresenta um gradiente de velocidade em uma direção e um segundo, mais lento, em direção contrária. Neste caso, corresponde à agregação dos asfaltenos (mais lento) e a precipitação das partículas, mais rápido, em direções opostas.

Pode ser observado na Figura 5.12 que a adição de um petróleo parafínico (B) permite avaliar a influência do fenômeno da precipitação dos particulados através do modelo de resposta inversa, que se aplicam fenômenos opostos com dinâmicas ou velocidades diferentes. Os asfaltenos, em função de sua fração polar, são adsorvidos em argilominerais interestratificados (Figura 5.7a). A adsorção em argilominerais é energeticamente favorecida e, principalmente, irreversível, dificultando a floculação e reforçando a estabilidade coloidal dos asfaltenos revestidos por estas partículas de aluminosilicatos alcalinos, que se dá em função da combinação de forças eletrostáticas e de impedimento estérico. Apenas com a mudança de solvência do meio, verifica-se a possibilidade de aplicação do modelo dinâmico de resposta inversa.

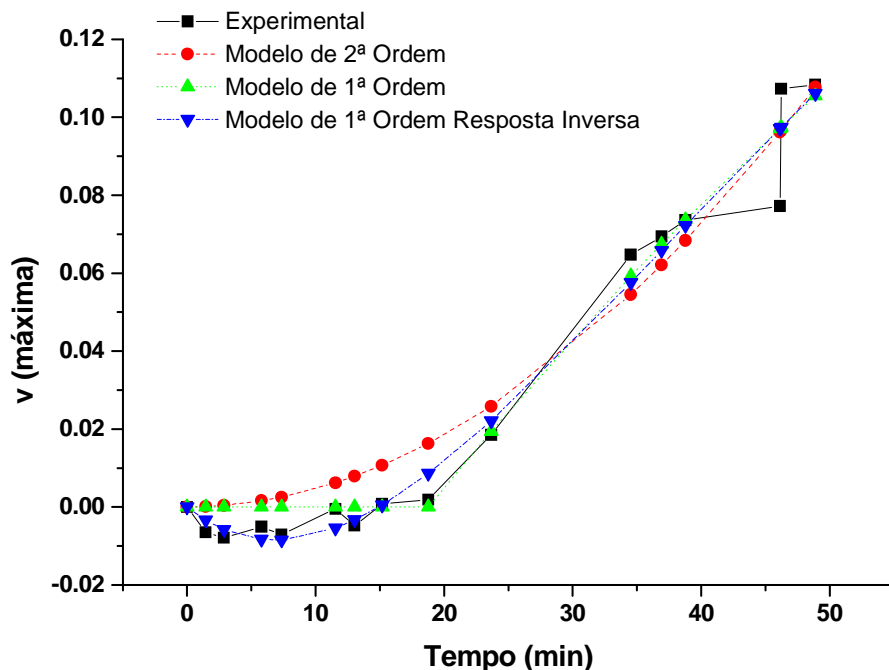


Figura 5.12 – Modelos dinâmicos desenvolvidos para avaliar a cinética de agregação dos asfaltenos da amostra H.

Após esta análise preliminar, foi feita uma seleção de componentes da mistura. A primeira análise (Figura 5.13) foi realizada com a adição de um petróleo parafínico (amostra P9), como agente de precipitação e capaz de desestabilizar o sistema. A segunda análise (Figura 5.14) foi realizada com a adição de um petróleo capaz de promover a dessorção dos asfaltenos (amostra P12), favorecida pela solubilização das resinas do petróleo, que atuam como agentes dispersantes, em alcanos (compostos alifáticos). Tais compostos solubilizam as resinas, alterando sua polaridade e consequentemente, provocam a floculação dos asfaltenos.

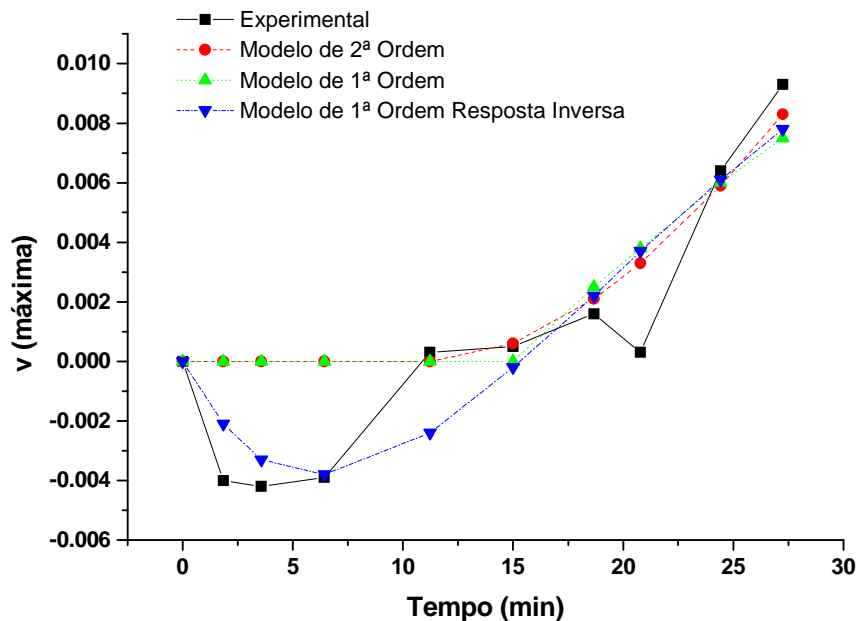


Figura 5.13 – Modelos dinâmicos desenvolvidos para avaliar a cinética de agregação dos asfaltenos da amostra P9.

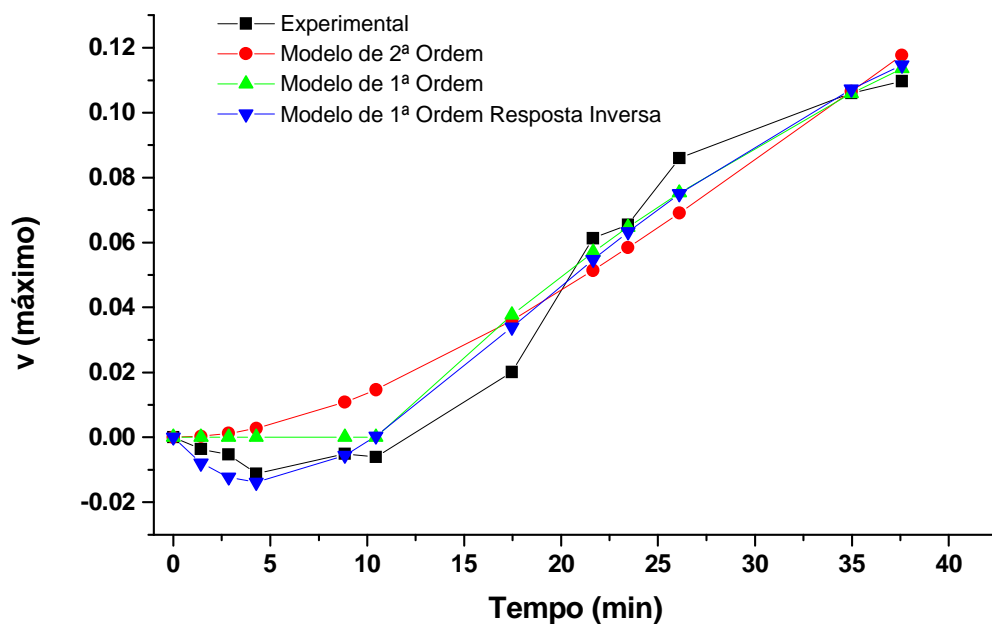


Figura 5.14 – Modelos dinâmicos desenvolvidos para avaliar a cinética de agregação dos asfaltenos da amostra P12

O segundo modelo dinâmico estudado foi o de primeira e de segunda ordem pura. O modelo de segunda ordem pura reflete a interferência de fatores opostos sobre um mesmo fenômeno. As Tabelas 5.7 e 5.8 representam respectivamente os modelos de primeira e segunda ordem pura, aplicados ao segundo conjunto de dados.

Tabela 5.7 – Respostas obtidas com a aplicação do Modelo de Primeira Ordem nos dados das amostras D, E, F, P9, P1, P2, P3, P6, P7 e P8

<i>Amostras</i>	<i>Kp</i>	<i>τ_1</i>	<i>Error</i>	<i>t_{max}</i>	<i>v_{max}</i>
D	0,7327	36,495	0,0015	0	0,2007
E	0,5642	52,045	0,00469	0	0,1084
F	13,876	85,605	0,125	0	0,1621
P1	0,5501	33,825	0,002	0	0,1626
P2	0,7109	113,402	0,00825	0	0,0627
P3	0,5808	51,754	0,00831	0	0,1122
P6	0,4744	26,878	0,00297	0	0,1765
P7	0,7975	104,056	0,0105	0	0,0766
P8	0,4967	54,843	0,00154	0	0,0906

Tabela 5.8 – Respostas obtidas com a aplicação do Modelo de Segunda Ordem nos dados das amostras D, E, F, P1, P3, P7 e P8

<i>Amostras</i>	<i>Kp</i>	<i>τ_1</i>	<i>τ_2</i>	<i>Error</i>	<i>t_{max}</i>	<i>V_{max}</i>
D	0,7313	25,241	25,242	0,00918	25,241	0,1066
E	0,5491	31,259	31,259	0,00681	31,259	0,0646
F	13,419	44,298	44,298	0,0735	44,298	0,1114
P1	0,5556	26,231	26,231	0,00888	26,231	0,0779
P3	0,6011	43,466	43,465	0,0254	43,466	0,0508
P6	0,4767	20,978	20,978	0,00177	20,978	0,0836
P8	0,5129	44,463	44,465	0,00837	44,464	0,0424

Os modelos dinâmicos de segunda ordem são aplicáveis quando se tem desequilíbrios associados ao fenômeno. Neste caso, não só os termos de acúmulo são importantes, mas também existem termos na expressão que envolve resistência e amortecimento ao fluxo, sendo representado pelas amostras que possuem os menores índices de instabilidade coloidal (F e D). Foram, como esperado, as que apresentaram valores maiores de velocidade máxima no sistema (Tabela 5.8), portanto, a influência de um único fenômeno foi descrito pelo modelo. Neste caso, a floculação dos asfaltenos não sofreu interferência das partículas

contidas no meio. As representações gráficas mostram como os modelos de primeira ordem e de segunda ordem ajustaram-se aos dados experimentais (Figura 5.15).

A alteração na relação com o solvente, com a adição de um petróleo parafínico (B), promove, como descrita em estudos anteriores, uma alteração na cinética de agregação dos asfaltenos em relação à solvência (Figura 5.16). A interação entre asfaltenos e resinas são fatores que determinam a solvência dos asfaltenos, aumentando a estabilidade do meio quando se altera esta relação com a adição de parafínicos; o modelo dinâmico responde com o decréscimo na velocidade máxima (Tabela 5.8).

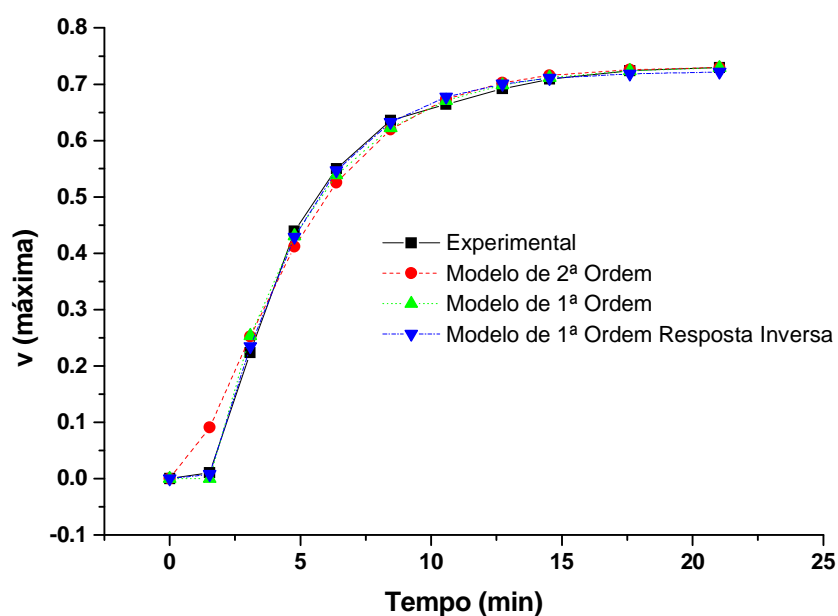


Figura 5.15 – Modelos dinâmicos desenvolvidos para avaliar a cinética de agregação dos asfaltenos da amostra D.

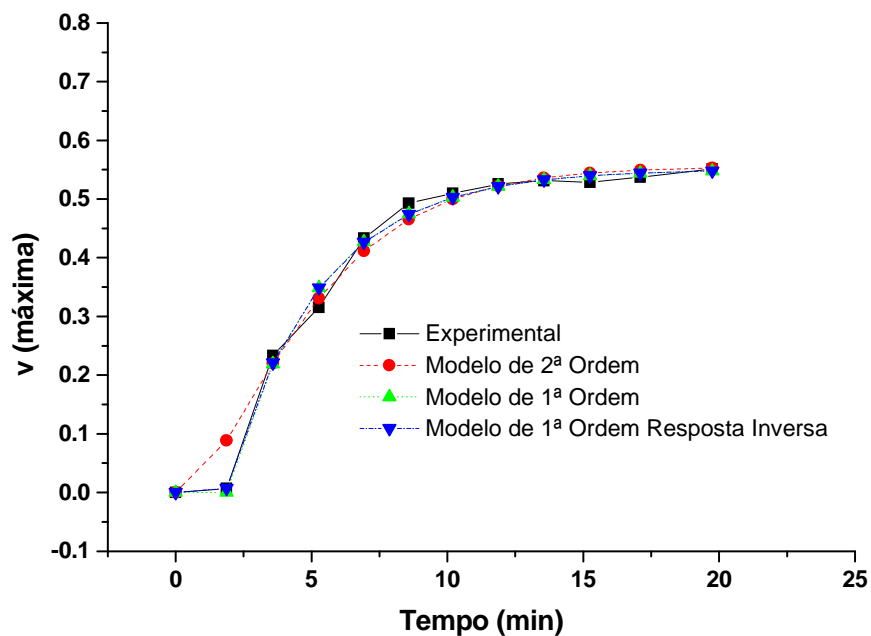


Figura 5.16 – Modelos dinâmicos desenvolvidos para avaliar a cinética de agregação dos asfaltenos da amostra P1.

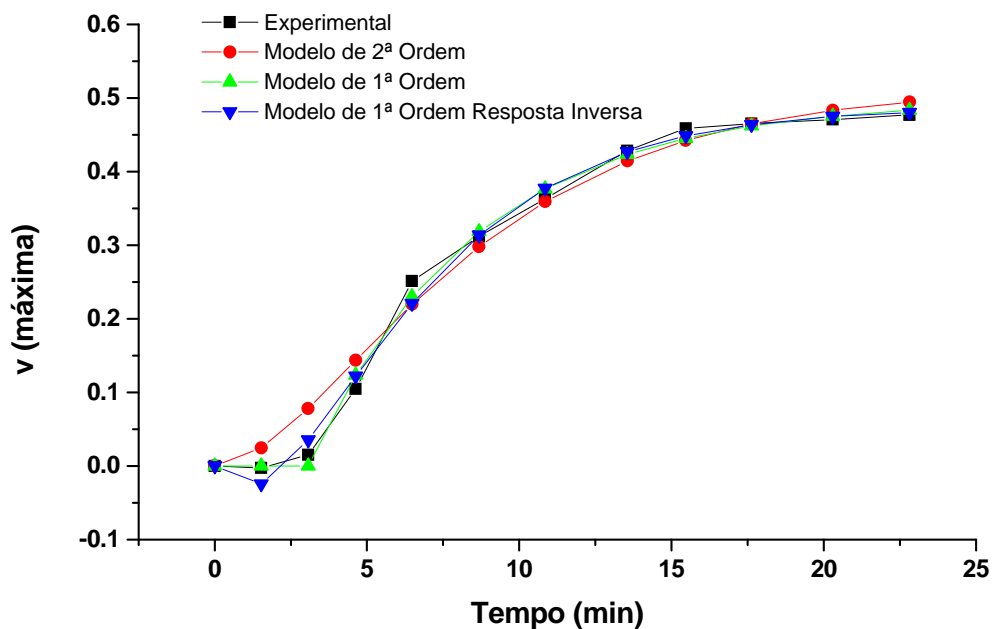


Figura 5.17 – Modelos dinâmicos desenvolvidos para avaliar a cinética de agregação dos asfaltenos da amostra P6.

Nesse estudo, com a aplicação de modelos dinâmicos foi possível diferenciar os fenômenos da floculação e da precipitação. Ambos representam a migração dos asfaltenos da fase líquida para a fase sólida, mas pode-se dizer que a floculação antecede a precipitação (Figuras 5.15 e 5.16). A floculação é definida como o início da formação de partículas em suspensão, o que pode ocorrer devido ao fenômeno de agregação de asfaltenos devido à adição de um flocculante (n-heptano). A partir desse ponto, se essa agregação continuar, os flocos crescem em tamanho, podendo precipitar (Figura 5.13). Entretanto, os hidrocarbonetos floculados podem permanecer em suspensão, através da formação de colóides, graças à ação das resinas (Figura 5.14). Estas ficam adsorvidas à superfície das partículas dos asfaltenos, funcionando como agentes peptizantes e impedindo que as partículas coloidais se aproximem, cresçam em tamanho e formem uma agregação irreversível, que então precipitaria.

5.5. Conclusões

O aumento na produção e no processamento dos petróleos pesados (grau API < 19) e a necessidade de realizar misturas de diferentes petróleos para compor os crus a serem processados nas refinarias favorecem o a possibilidade do risco de se processar composições instáveis que possibilitam a deposição de asfaltenos devido à incompatibilidade entre cargas. Essa possibilidade associada aos problemas decorrentes da formação desses depósitos ressalta a importância do desenvolvimento de modelos matemáticos capazes de prever este fenômeno.

O modelo dinâmico de primeira ordem de resposta inversa empregado nesta tese associado à técnica NIR, foi adequado para compreender o efeito do retardo na floculação dos asfaltenos sobre a influência de partículas finas inorgânicas (argilominerais). Estas argilas quando adsorvidas aos asfaltenos reforçam a estabilidade coloidal em função da combinação de forças eletrostáticas e de impedimento estérico.

A microanálise das partículas (SEM) encontradas nos agregados asfaltênicos na amostra H ($CII = 1,26$) apresentou características morfológicas cristalina (alumino silicato

alcalino), diferente das encontradas nos agregados asfálticos da amostra D ($CII = 0,57$) com aparência rugosa e com detalhes morfológicos que indicam que foram formadas pelo agrupamento de partículas. Se a influência da composição química da amostra H for considerada, verifica-se que seu índice de instabilidade coloidal é maior que o da amostra D, portanto, maior a possibilidade de retenção das partículas nos agregados asfálticos, favorecendo mais a dinâmica dos processos de agregação/ precipitação.

Os modelos dinâmicos de segunda ordem pura foram os que melhor representaram as amostras que possuem os menores índices de instabilidade coloidal (amostra D e F), isto pode ser atribuído ao fato de que nestes modelos dinâmicos o desequilíbrio associado ao fenômeno, descreve apenas em termos de acúmulo, mas também existem termos na expressão que envolve resistência e amortecimento ao fluxo. Foram, como esperado, as que apresentaram valores maiores de velocidade máxima no sistema (amostra D e F), portanto, a influência de um único fenômeno foi descrito pelo modelo. Neste caso, a floculação dos asfaltenos não sofreu interferência das partículas contidas no meio.

A alteração na relação com o solvente, com a adição de um petróleo parafínico (B), promove, como descrita em estudos anteriores, uma alteração na cinética de agregação dos asfaltenos em relação à solvência, este aspecto foi mais crítico nas amostras contendo partículas de aluminosilicatos alcalinos e com o índice de instabilidade coloidal maior (amostra H). A interação entre asfaltenos e resinas são fatores que determinam a solvência dos asfaltenos, aumentando a estabilidade do meio quando se altera esta relação com a adição de parafínicos; o modelo dinâmico responde com o decréscimo na velocidade máxima.

Os resultados indicam a importância do conhecimento agregado pelas informações obtidas através das técnicas de espectroscopia NIR e microscopia eletrônica por varredura. Fica evidenciado que apenas a indicação da presença de partículas dispersas nos asfaltenos não traz toda a informação para afirmarmos que o fenômeno de agregação dos asfaltenos é provocado pela composição do petróleo ou pelo favorecimento destas partículas no meio. A composição destas partículas pode ser um fator dominante no processo de agregação.

Foi comprovado através da microscopia eletrônica de varredura (SEM) e por espectrometria de raios-X por dispersão de energia (EDS) que as partículas de aluminosilicatos alcalinos favorecem a adsorção aos asfaltenos e interferem na cinética associada ao fenômeno de agregação dos asfaltenos.

5.6. Referências Bibliográficas.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING & MATERIALS – ASTM D 4057-06 Standard Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products; Copyright ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, ASTM D 5443, Paraffin, Naphthene, and Aromatic Hydrocarbon Type Analysis in Petroleum Distillates through 200°C by Multi-Dimensional Gas Chromatography, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, ASTM D6560 (IP 143), Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products, 2000.

ASKE N. *Characterisation of crude oil components, asphaltene aggregation and emulsion stability by means of Near Infrared Spectroscopy and Multivariate analysis*. Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology, 2002. Thesis degree of Doktor Ingenior.

ASKE, N., KALLEVIK, H., SJOBLUM, J. Water-in-crude oil emulsion stability studied by critical electric field measurements. Correlation to physico-chemical parameters and near-infrared spectroscopy, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 36, p. 1–17, 2002.

AUFLEM, I.H. *Influence of asphalthenes aggregation and pressure on crude oil emulsion stability*. Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology – Trondheim, 2002.

BASMADJIAN, D. *The Art of Modeling in Science and Engineering*. Florida: Chapman & Hall/CRC; 1999.

BOTT, T.R. *Fouling of Heat Exchangers*. 1st ed. New York: ELSEVIER, 1995, 25 p.

BUENO, A.F. Caracterização de petróleo por espectroscopia no infravermelho próximo. Universidade de Campinas, Instituto de Química, Dissertação (Mestrado), 2004, 123 p.

COUTINHO, R.C.C. *Estudo da Estabilidade de Emulsões de Água em Petróleo*. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, Dissertação (Mestrado), 2005.

CRITTENDEN, B.D. Chemical Reaction Fouling of Heat Exchangers. *In Fouling Science and Technology*, p. 315 – 332, 1988.

DUDÁŠOVÁ, D., FLÅTEN, G.R., SJÖBLOM, J., ØYE, G. Study of asphaltene adsorption onto different minerals and clays Part. 2 Particle characterization and suspension stability. *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*; Accepted Manuscript, Accepted date: pp.16-10, 2008.

FINGAS, M., FIELDHOUSE, B. Studies of the Formation Process of Water-in-Oil Emulsions. *Marine Pollution Bulletin*, v. 47, p. 369 – 396, 2003.

GARRETO, M.S.E. Influência do parâmetro de solubilidade de asfaltenos no petróleo. Tese de Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros, UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, 2011, 259f

HANGOS, K.M, CAMERON, I.T. *Process Modeling and Model Analysis*. London: Academic Press, v. 4, 2001.

HANNISDAL, A.; ESE, M-H., HEMMINGSEN, P.V.; SJÖBLOM, J. Particle-stabilized emulsions: Effect of heavy crude oil components pre-adsorbed onto stabilizing solids, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v.276, p. 45–58, 2006.

HAVRE, T.E.; SJÖBLOM, J. Emulsion stabilization by means of combined surfactant multilayer (D-phase) and asphaltene particles; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v.228, p. 131 – 142, 2003.

JIANG, C., LARTER, S.R., NOKE, K.J., SNOWDON, L.R. TLC-FID (Iatroscan) analysis of heavy oil and tar sand samples. *Organic Geochemistry*, v.39, p.1210–1214, 2008.

KALLEVIK, H., KVALHEIM, O. M., SJÖBLOM, J. Quantitative determination of asphaltenes and resins in solution by means of near-infrared spectroscopy, correlations to emulsion stability. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.225, p. 494 – 504, 2000.

KILPATRICK, P. K., SPIECKER, P. M., GAWRYS, K. L., TRAIL, C. B. Effect of TSP of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 220, p. 9 – 27, 2003a.

KOKAL, S. Crude oil emulsion: A state-of-art review, SPE Annual Technical Conference and exhibition, 77497, Santo Antonio, Texas, USA, 29 September – 2 october 2002.

LANGEVIN, D., POTEAU, S., HÉNAUT, I., ARGILLIER, J.F. Crude Oil Emulsion Properties and their Application to Heavy Oil Transportation. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, v. 59, n.5, p. 511-521, 2004.

LEON, O., ROGEL, E., ESPIDEL, J., TORRES, G. Asphaltenes: Structural Characterization, Self-Association, and Stability Behavior. *Energy & Fuels*, v.14, p. 6 – 10, 2000.

LOH, W., RAMOS, A. C. S., HARAGUCHI, L., NOTRISPE, F. R., MOHAMED, R. S. Interfacial and colloidal behavior of asphaltenes obtained from Brazilian crude oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 32, p. 201 – 216, 2001.

MANSUR, C. R. E., GUIMARES, A. R. S., GONZALEZ, G., LUCAS, E. F. Determination of the Onset of Asphaltene Precipitation by Visible Ultraviolet Spectrometry and Spectrofluorimetry, *Analytical Letters*, v. 42, n. 16, p. 2648-2664, 2009.

MARLOW, B.J., SRESTY, G.C., HUGHES, R.D., MAHAJAN, O.P. Colloidal stabilization of clays by asphaltenes in hydrocarbon media. *Colloids and Surfaces*, v.24, p. 283-297, 1987.

MARTENS, H., NAES, T. *Multivariate Calibration*. Chichester: John Wiley & Sons, 1993.

MIDTTUN, O., KALLEVIK, H.; SJÖBLOM, J., KVALHEIM, O.M. Multivariate screening analysis of water-in-oil emulsions in high external electric fields as studied by means of dielectric time domain spectroscopy III. Model emulsions containing asphaltenes and resins. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 227, p. 262–271, 2000.

MOHAMED, A-M.O., GAMAL, M.EL., ZEKRI, A.Y. Effect of salinity and temperature on water cut determination in oil reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v.40, p. 177 – 188, 2003.

PASQUINI, C. Near Infrared Spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.14, p.198 – 219, 2003.

POZRIKIDIS, C. *Numerical Computation in Science and Engineering*. Oxford: Oxford University Press; 1998.

RAMALHO, J.B.V.S. The effect of the aging over the viscosity and the stability of oil emulsions kind water-oil. *Bol. téc. PETROBRAS*, Rio de Janeiro, v.43, n.2, p. 100 – 103, 2000.

SALEH, Z.S., SHEIKHOESLAMI, R., WATKINSON, A.P. Blending effects on fouling of four crude oils. In ECI Symposium Series, Volume RP2: Proceedings of 6th International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning -Challenges and Opportunities, Engineering Conferences International, Kloster Irsee, Germany, June 5 - 10, 2005.

SAVITZKY, A., GOLAY, M.J.E. Smoothing + Differentiation of data by simplified least squares procedures. *Analytical Chemistry*, v.36, n.8, p. 1627, 1964.

SHEU, E.Y., STORM, D.A. Colloidal Properties of Asphaltenes in Organic Solvents, in Asphaltenes Fundamentals and Applications, Sheu E.Y. and O.C. Mullins, eds, NY, Plenum Press, p. 1-52, 1995.

SJÖBLOM, J., ASKE, N., AUFLEM, I. H., BRANDA, Ø., HAVRE, T. E., SÆTHER, Ø., WESTVIK, A., JOHNSEN, E. E., KALLEVIK, H. Our current understanding of water-in-crude oil emulsions. Recent characterization techniques and high pressure performance. *Advances in Colloid and Interface Science*, p.100 –102 e p. 399 – 473, 2003.

SKOOG, D., LEARY, J. *Principles of Instrumental Analysis*. 4th ed. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1992.

Software MATLAB R2008b (The mathworks Inc., Natick, MA) – PLS -Toolbox v 4.0 (Eigenvector Research Inc.).

WATKINSON, A. P. Chemical reaction fouling of organic fluids. *Chemical Engineering Technologic*, v. 15, p. 82 – 90, 1992.

WATKINSON, A. P. Critical review of organic fluid fouling. *Argone National Laboratory Report*, 1988.

WATKINSON, A.P., WILSON, D.I. Chemical reaction fouling: a review. *Experimental Thermal and Fluid Science*, v. 14, p. 361-374, 1997.

YUDIN, I.K., NIKOLAENKO, G.L., GORODETSKII, E.E., MARKHASHOV, E.L., AGAYAN, V.A., ANISIMOV, M.A., SENGERS, J.V. Crossover kinetics of asphaltene aggregation in hydrocarbon solutions. *Physica A*, v. 251, p.235-244, 1998.

.

CAPÍTULO 6

*Aplicação da espectroscopia de varredura óptica para
caracterização da compatibilidade entre petróleos*

6.1 Introdução.

O termo “fractal” foi introduzido na década de 70 pelo matemático Benôit Mandelbrot para designar objetos e estruturas complexas dotadas da propriedade de autossimilaridade. Estruturas autossimilares possuem detalhes (ramificações, poros ou rugosidades) em certa faixa de escala de comprimento, cuja forma é a mesma (estatisticamente) em cada escala de observação nessa faixa. Assim, se uma parte da estrutura for ampliada, terá a mesma forma do todo. Várias investigações já foram feitas em relação à natureza fractal da agregação dos asfaltenos. Janardhan e Mansoori (1993) avaliaram diversos modelos, com intuito de se estabelecer experimentalmente uma evidência sobre esta característica dos asfaltenos (JANARDHAN e MANSOORI, 1993).

A natureza fractal dos agregados de asfaltenos foi descrita a partir de dois modelos: Modelo Termodinâmico Contínuo e Modelo Estérico Coloidal. No Modelo Termodinâmico Contínuo, assume-se que as moléculas de asfaltenos encontram-se dissolvidas no óleo, na forma de um polímero polidisperso heterogêneo e dependem da massa molar dos asfaltenos. Este modelo assume também que ambas as fases líquidas e sólidas são iguais para toda a fração e que a fase sólida está livre do solvente. O Modelo Estérico Coloidal está fundamentado no princípio de que os asfaltenos estão suspensos no óleo sob a forma de partículas sólidas. Esta suspensão existe devido à presença das resinas, e é mantida devido às forças eletrostáticas de repulsão entre as moléculas de resina absorvidas nas superfícies. A condição necessária para que ocorra o início da floculação é que a concentração das resinas esteja abaixo de um valor crítico e este valor é calculado por meio da equação do potencial químico das moléculas de resinas na fase líquida e sólida (JANARDHAN e MANSOORI, 1993).

No modelo coloidal, acredita-se que os asfaltenos agregam-se sob a forma de micelas ou micelas reversas. As micelas são formadas a partir de uma determinada concentração na solução, denominada concentração micelar crítica (CMC) (LEON *et al.*, 2000).

Oyekunle (2006) estudou os efeitos que controlam a estabilização das micelas de asfaltenos. Para isto, determinou o tamanho das partículas de asfaltenos (4 a 10 nm) e de suas micelas (15 a 30 nm). Dois parâmetros-chaves controlam esta estabilidade. O primeiro é a relação dos compostos aromáticos e saturados e o segundo é a relação entre as resinas e os

asfaltenos. Quando estas relações diminuem, as micelas de asfaltenos coalescerão, formando agregados maiores. Estas duas relações foram utilizadas neste estudo para descrever a relação entre a composição química dos grupos funcionais e as propriedades físicas dos asfaltenos e são expressas através de dois índices: o índice de asfaltenos (Ia) e o índice Gaestel (Ic) (OYEKUNLE, 2006).

As resinas têm papel fundamental na estabilidade dos asfaltenos em solução, dispersando os asfaltenos e impedindo assim a sua separação. O poder de solubilização das resinas é afetado pelo grau de aromaticidade das moléculas, sendo que o índice Gaestel estabelece a capacidade de dispersão dos maltenos nos asfaltenos. Quando o Ic aumenta, ocorre a diminuição da estabilidade coloidal, sendo um importante parâmetro para análise de diferentes amostras de asfaltos.

A razão entre resinas e asfaltenos nos estudos de suas influências sobre a estabilidade de emulsões de petróleo indicam que a diminuição desta razão aumenta a estabilidade, sendo independentes de suas origens (LEON *et al.*, 2000).

Vários autores atribuem a presença de asfaltenos como uma das principais razões para a formação de depósito de coque em permutadores e fornos. Estes autores consideram que a existência da forma coloidal dos asfaltenos pepitizados pelas resinas e outros solventes presentes no petróleo possam ser a causa da formação destes depósitos associada a mudanças de pressão, temperatura e composição dos solventes (ASOMANING e WATKINSON, 2000, SRINIVASAN e WATKINSON, 2003, WIEHE, 2003, BENNET *et al.*, 2007).

McLean e Kilpatrick (1997) estudaram o efeito do fenômeno de agregação dos asfaltenos em uma mistura de solvente (7:3 heptano:tolueno) e a estabilidade de uma emulsão água em óleo com quatro tipos de petróleos diferentes. Concluiu-se que a relação Resina/Asfalto dos petróleos estudados foi mais influente no processo de estabilização da emulsão; isso foi atribuído ao caráter polar e/ou aromático das resinas presentes nestes óleos. Portanto, alguma mudança na aromaticidade, na relação resina/asfaltenos, e/ou presença de um grupo funcional polar resultam na desestabilização e produção de emulsão. O decréscimo de um destes parâmetros ou a combinação dos mesmos resulta em uma rápida precipitação dos asfaltenos (McLEAN e KILPATRICK, 1997).

A determinação de estabilidade de óleos é usualmente feita através dos métodos *Spot test* (teste da mancha), *Hot Filtration* (precipitação em n-heptano) e *P-value* (correlaciona o

produto com a solubilidade do n-heptano), seguindo a norma ASTM D7061. Estes métodos avaliam a compatibilidade dos óleos, apenas levando em conta o comportamento dos asfaltenos na estabilidade das emulsões (WIEHE e KENNEDY, 2000).

Nesta tese, a técnica de varredura óptica foi utilizada para avaliar a estabilidade de dois conjuntos de dados formados por petróleos puros e suas misturas. Já é de conhecimento que agentes emulsificantes, como os asfaltenos, agregados de resinas/asfaltenos e partículas sólidas adsorvem na interface das gotas de água devido à afinidade das moléculas, sendo que as extremidades hidrofílicas ficam alinhadas com a água, enquanto as lipofílicas ficam alinhadas com o óleo, formando uma película orientada e estabilizada. Sendo assim, é necessário um estudo conjunto destes fenômenos, o que é possível por meio da técnica proposta (ZÍLIO *et al.*, 2003).

6.2 Considerações sobre precipitação dos asfaltenos.

De maneira simples, podemos expressar a solubilidade dos asfaltenos no petróleo através da teoria apresentada no estudo de Hidelbrand & Scatchard, onde se estabelece uma relação entre a energia livre de mistura de dois componentes puros a partir da entropia de mistura (considerada ideal). Para o petróleo, são consideradas as seguintes aproximações:

- 1- O petróleo é considerado solvente;
- 2- Os asfaltenos são considerados soluto;
- 3- Os asfaltenos são componentes únicos do sistema;
- 4- O sistema é considerado com apenas dois componentes;
- 5- A concentração dos asfaltenos deve ser considerada ínfima (>>diluídos).

A precipitação dos asfaltenos de acordo com essa teoria induzida pelo solvente descreve que, quando a razão entre os volumes molares diminui, a diferença entre os parâmetros de solubilidade aumenta, reduzindo a solubilidade dos asfaltenos, o que resulta na sua precipitação.

A precipitação dos asfaltenos foi descrita por Hirschberg. A adição de solventes alifáticos (n-pentano, n-heptano, etc) reduz o parâmetro de solubilidade do meio até o ponto crítico, no qual o poder de solvência torna-se insuficiente para manter as frações polares (asfaltenos, asfaltenos/resinas) em solução, promovendo a precipitação. Este parâmetro estabelece uma clara correlação entre os processos de separação dos asfaltenos induzidas pela adição de solventes alifáticos (n-heptano). A aplicação de parâmetros de solubilidade do óleo e de compatibilidade entre petróleos para descrever fenômenos de agregação levam em consideração: parâmetros de solubilidade (δ), que por sua vez correlacionam calor da mistura (ΔE) e volumes molares do meio solvente (v). Quando volumes molares são muito diferentes, o parâmetro de solubilidade (δ) é considerado a somatória entre as frações volumétricas de cada componente (ϕ_i) e do seu parâmetro de solubilidade de cada componente (δ_i). Esta relação é aplicada a sistemas com modelos que analisam a precipitação dos asfaltenos que foram diluídos em tolueno e titulados em n-heptano, sempre que estes estiveram em concentração muito diluídas.

Os modelos desenvolvidos para descrever o comportamento dos asfaltenos fundamentados no conceito de parâmetro de solubilidade de Hildebrand também podem ser resolvidos através da aplicação de equações cúbicas de estado. A grande problemática desses modelos são as suposições que são feitas no intuito de facilitar a compreensão do comportamento de fases dos asfaltenos. Por exemplo, em modelos termodinâmicos a mistura de um pseudocomponente é comumente usada para simplificar os cálculos (ANDERSEN e SPEIGHT, 1999).

Na literatura o modelo que tem aplicação do estudo do comportamento dos asfaltenos destaca-se a Equação de Scatchard-Hildebrand, que é baseada na teoria de solução regular e apresenta a vantagem de calcular o parâmetro de solubilidade a partir das propriedades de um componente isolado (GARRETO, 2011).

Outro modelo desenvolvido sob essa abordagem é o modelo de Flory e Huggins desenvolvido para avaliar a solubilidade de polímeros. Essa teoria leva em consideração a interação entre as moléculas vizinhas, ou seja, interação soluto-soluto, soluto-solvente e solvente-solvente e descreve o grau de interação entre as moléculas (GARRETO, 2011).

Apesar do desenvolvimento dos vários modelos matemáticos as reais condições de formação de precipitados de asfaltenos ainda não estão bem esclarecidas. Os estudos

revelaram que apenas os modelos termodinâmicos não são suficientes para resolver os problemas de deposição asfáltica no processo de produção real do petróleo (GARRETO, 2011).

Se considerarmos um petróleo como componente único em um processo de titulação para determinar a sua precipitação em n-heptano, o sistema seria formado pelo óleo (pseudo-componente único), independente de sua concentração e composição; o parâmetro de solubilidade para diversas amostras de petróleo mediante a titulação com n-heptano é descrito pela Equação 6.1.

$$\delta_{prec} = \delta_o \varphi_o + \delta_h \varphi_h \quad (\text{Eq. 6.1})$$

NOTA: os asfaltenos apresentam-se em concentrações muito baixas (dois componentes-sistema)

A aplicação do NIR para detecção do ponto de precipitação é prevista no momento da redução da absorbância e a partir do momento onde começam a aparecer partículas no meio. Neste ponto, começa o acréscimo da absorbância devido à dispersão das partículas no meio. O resultado é dado em função do volume de n-heptano, correspondente ao ponto em que a curva de titulação apresenta um mínimo.

A aplicação do UV-Vis para detecção do ponto de precipitação dos asfaltenos ocorre da seguinte forma: o petróleo é diluído em concentrações diferentes de n-heptano, aguarda-se o fenômeno de agregação dos asfaltenos e realizam-se leituras em comprimento de onda fixo. Determina-se a região de precipitação correspondente à faixa de diluição em que a curva de absorbância versus diluição apresenta um mínimo. A partir deste ponto, realizam-se diluições mais próximas desta concentração, obtendo-se outra curva como no caso anterior. O mínimo de absorbância é identificado como ponto de precipitação dos asfaltenos.

As principais dificuldades destas técnicas estão em dois fatores: a determinação em óleos viscosos (mínimo bem definido) nas curvas de titulação por NIR, identificando apenas o efeito da diluição da amostra e não da precipitação dos asfaltenos; e, além disso, por meio destas técnicas, não são considerados a inferência dos particulados presentes nos petróleos devido a sua origem (rocha reservatório).

Por microscopia óptica, o ponto de precipitação dos asfaltenos é obtido através da adição de n-heptano ao óleo, até que seja observada a formação de partículas de asfaltenos. A

cada adição de solvente, a amostra é colocada em placa de Petri e observada no microscópio com o auxílio de uma lâmina. O ensaio é repetido até atingir o ponto de precipitação dos asfaltenos. O final do ensaio é identificado como a diluição correspondente ao total de n-heptano adicionado no ponto anterior à ocorrência de precipitação.

Através da análise de espectroscopia de varredura óptica, pode-se observar o aumento contínuo da agregação dos asfaltenos conduzido no início da sua floculação, pois o analisador possui dois detectores sincronizados que detectam a reflectância difusa ($\theta = 135^\circ$) e a transmitância ($\theta=0^\circ$), em função da fração volumétrica das partículas (ϕ). Em regime diluído ($\phi < \phi_{\text{crítico}}$), a transmitância decrescerá em função desta fração volumétrica e por sua vez, se o meio estiver na condição máxima de empacotamento, uma série de fenômenos de interferência de luz ocorrerá e o sinal retroespalhado indicará um acréscimo. Portanto, a turbidimetria dinâmica de varredura (TURBISCAN) permite avaliar tanto a cinética de agregação dos asfaltenos como a presença de particulados que interferem nesse fenômeno.

6.3 Espectrofotometria de Varredura Óptica.

O princípio da técnica de espectrofotometria de varredura óptica fundamenta-se nos modelos de refletância difusa. Existem várias teorias que definem o espalhamento de luz e a utilização deles é diretamente proporcional à relação entre o comprimento de onda do feixe e o tamanho da partícula.

Os parâmetros de medidas de espalhamento através da técnica Turbiscan™ são os definidos pela teoria Lorenz-Mie que descreve a medida de tamanho de partícula por esferas homogêneas de tamanho arbitrário. Para partículas não esféricas, a teoria Mie considera o diâmetro esférico equivalente por volume-peso. Essa teoria não tem limitação quanto ao tamanho de partícula a ser medido. Assim sendo, atualmente, essa teoria é a mais rigorosa, gerando resultados bem próximos da realidade. A Equação 2 define a relação de transporte do fóton (λ^*) no meio a ser analisado.

$$\lambda^*(d, \phi) = l^* = \frac{2d}{3\phi(1-g)Q_s} \quad (\text{Eq. 6.2})$$

Para qual:

d é o diâmetro médio da partícula;

ϕ é a fração volumétrica da fase dispersa;

Q e g são parâmetros ópticos obtidos por meio da teoria Mie.

Através da espectroscopia de varredura óptica, pode-se observar o aumento contínuo do fenômeno de agregação dos asfaltenos, através da análise da cinética da floculação provocada pela adição de um solvente alifático (n-heptano) de floculação. O analisador Turbiscan™ detecta simultaneamente a refletância difusa R ($\theta = 135^\circ$) e a transmitância T ($\theta = 0^\circ$), em função da fração volumétrica das partículas (ϕ). A fonte de luz movimenta-se verticalmente, varrendo a cubeta e medindo a transmissão e o espalhamento em função da posição do tubo (Figura 6.1). O número de separabilidade é calculado pelo software do equipamento e de acordo com o ASTM D 7061-06.

Em regime diluído ($\phi < \phi_c$), a transmitância T decresce exponencialmente com a fração volumétrica da partícula, indicando a maior tendência ao fenômeno de agregação (Equação 6.3).

$$T(\lambda r_i) = T_0 e^{-\frac{2r_i}{\lambda}} = T_0 e^{-\frac{3r_i \phi Q_s}{d}} \quad (\text{Eq.6.3})$$

A fração volumétrica crítica (ϕ_c) entre regimes diluídos e concentrados correspondem ao transporte do fóton λ^* (ϕ_c) e do diâmetro do tubo (célula cilíndrica) $2r_i$ e é expressa através da Equação 6.4.

$$\phi_c \approx \frac{d}{3r_i(1-g)Q_s} \quad (\text{Eq.6.4})$$

Em regimes concentrados ($\phi > \phi_c$), segundo o modelo de transporte do fóton em que a transmitância (T) decresce, ocorre o incremento na reflectância difusa (R) com a fração volumétrica das partículas (Figura 6.1). Antes de ser atingido o limite máximo, assume-se que, para os valores de R entre 0,2 e 0,9, a Equação 6.5 deve descrever a reflectância.

$$R \approx \left(\frac{\delta h}{\lambda^*} \right)^{1/2} = \left(\frac{3\phi}{2} \delta h \frac{(1-g)Q_s}{d} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq.6.5})$$

Na Equação 6.5, d é o diâmetro médio da partícula, ϕ é a fração volumétrica e Q_s é o fator de eficiência de extinção para o espalhamento e fenômeno de absorção. O espalhamento anisotrópico da luz pela partícula pode ser caracterizado pelo fator assimétrico g , que é o cosseno médio $\langle \cos\theta \rangle$ do ângulo do espalhamento ponderado em função do diagrama de fase de dispersão $P(\theta)$, que descreve matematicamente o padrão angular de espalhamento (MENGAL *et al.*, 1999).

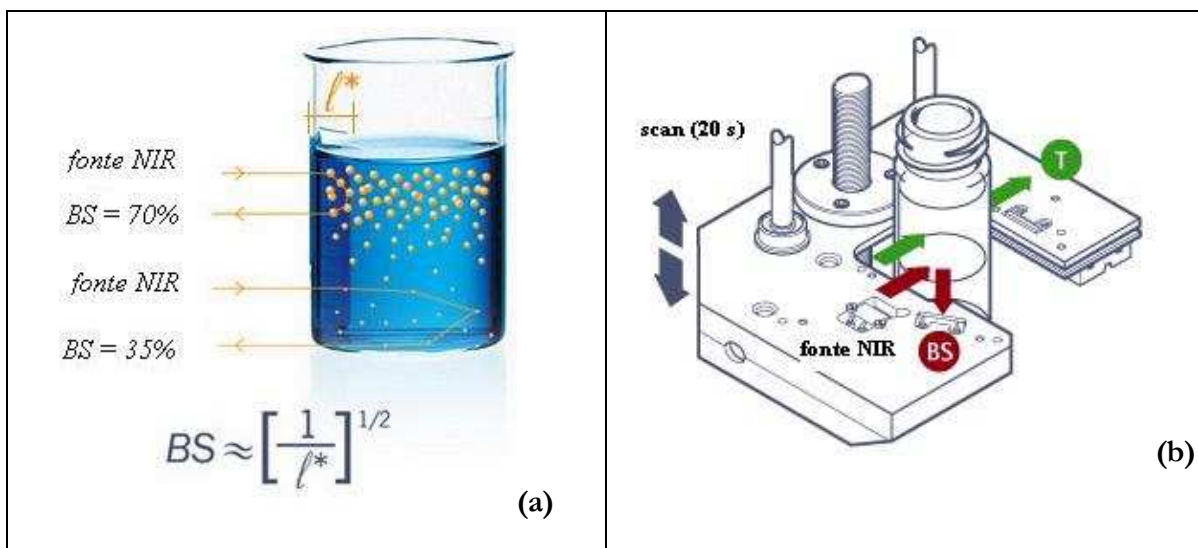


Figura 6.1 – (a) Visualização do fenômeno de transporte do fóton em relação ao meio analisado, (b) Ilustração do conceito do Turbiscan® (Modificada do manual do equipamento modelo Turbiscan MA2000 Heavy Fuel).

6.4 Experimental.

6.4.1 Amostras.

Para realização desse estudo, foram analisados dois petróleos da costa oeste africana, e quatro amostras de petróleos oriundas das bacias produtoras brasileiras. As caracterizações destes petróleos estão descritas nas Tabelas 6.1 e 6.2. O critério adotado para escolha dos petróleos pesados foi através da variação do índice Gaestel (I_c) (Equação 6.6). Os petróleos leves foram escolhidos levando-se em conta a variação do grau API (Tabela 6.1), pois, quanto maior o grau de saturação de um petróleo leve, maior o seu grau API.

$$I_c = \frac{\text{Asfaltenos} + \text{Resinas}}{\text{Saturados} + \text{Aromáticos}} \quad (\text{Eq. 6.6})$$

O índice de instabilidade coloidal é a expressão dada pela Equação 6.7, que estabelece, em termos de classes, a instabilidade do petróleo em seus solventes. Menores teores de resinas favorecem a formação de precipitados volumosos poucos solvatados e com baixa superfície ativa (ASOMANING e WATKINSON, 2000, SRINIVASAN e WATKINSON, 2003).

$$CII = \frac{\text{Saturados} + \text{Asfaltenos}}{\text{Resinas} + \text{Aromáticos}} \quad (\text{Eq. 6.7})$$

Foram preparadas misturas destes petróleos (Tabela 6.3 e Tabela 6.4), com o objetivo de se avaliar o efeito da agregação dos asfaltenos, por meio dos ensaios no Turbiscan™. As misturas foram preparadas considerando que a porcentagem de petróleos leves foi igual ou inferior a 30%.

Tabela 6.1 – Composição e propriedades dos petróleos da costa oeste africana.

<i>Petróleos</i>	<i>Grau API</i>	<i>Asfaltenos</i> (%mm)	<i>Parafinas</i> (%vol)	<i>Aromáticos</i> (%vol)	<i>Naftênicos</i> (%vol)
A	34,50	<0,5	38,27	19,72	41,93
C	41,90	0,10	42,99	16,88	40,11

Tabela 6.2 – Composição e propriedades dos petróleos brasileiros.

<i>Petróleos</i>	<i>Grau</i> <i>API</i>	<i>Asfaltenos</i> (% mm)	<i>Saturados</i> (% mm)	<i>Aromáticos</i> (% mm)	<i>Resinas</i> (% mm)	<i>Ic</i>	<i>CII</i>
D	20,50	2,92	33,80	28,50	34,90	0,61	0,58
E	24,90	2,57	47,20	30,40	19,83	0,28	0,99
F	13,20	7,30	35,70	24,60	32,40	0,66	0,75
G	20,00	1,51	40,40	35,10	23,00	0,32	0,72
H	27,00	1,57	54,20	27,70	16,60	0,22	1,26

Tabela 6.3 – Misturas de Petróleos utilizadas para avaliação do fenômeno de agregação.

<i>ID</i>	<i>Amostra</i>	<i>Composição (%m/m)</i>	<i>Composição da Mistura (%m/m)</i>
1	70H28A2F	70%H 28%A 2%F	
2	70G28A2D	70%G 28%A 2%D	
3	70G28C2D	70%G 28%C 2%D	
4	70H28C2F	70%H 28%C 2%F	
5	70(70H28A2F)30E		70% (70H28A2F) 30% (E)
6	70(70H28C2F)30E		70% (70H28C2F) 30% (E)
7	70(70G28A2D)30E		70% (70G28A2D) 30% (E)
8	70(70G28C2D)30E		70%(70G28C2D) 30%(E)

Tabela 6.4 – Conjunto de dados para avaliação dos fenômenos de agregação dos asfaltenos e precipitação.

<i>ID</i>	<i>1º Conjunto</i>	<i>ID</i>	<i>2º Conjunto</i>
1	70H28A2F	2	70G28A2D
4	70H28C2F	3	70G28C2D
5	70(70H28A2F)30E	7	70(70G28A2D)30E
6	70(70H28C2F)30E	8	70(70G28C2D)30E

As metodologias empregadas na preparação e na análise das amostras estão descritas no método ASTM D7061-06. Durante os ensaios, foram utilizados solventes com, no mínimo, 99% de pureza. Foram realizadas 15 varreduras com intervalo de 1 minuto entre cada uma delas. Analisou-se através do software do equipamento o perfil de floculação dos asfaltenos (delta de transmissão) e a precipitação dos particulados (delta de espalhamento).

6.4.2 Equipamento e Software.

Foi usado o espectrofotômetro de varredura óptica fabricado pela Formulation®, modelo Turbiscan MA 2000 Heavy Fuel (Figura 6.2). Os dados obtidos foram tratados pelo software do próprio equipamento (TurbiSoft® Version 1.2.1).



Figura 6.2 – Equipamento Turbiscan Heavy Fuel MA 2000.

6.5 Resultados e Discussão

As misturas de petróleo e os petróleos puros do primeiro conjunto de dados foram submetidos à técnica de varredura óptica. O número de separabilidade, calculado através da metodologia descrita na norma ASTM D7061-06, é mostrado na Tabela 6.5. O gráfico do delta de transmissão referente à amostra H é mostrado na Figura 6.3 e o gráfico de sedimentação e clarificação em função do tempo é mostrado na Figura 6.4, neste gráfico é calculado em relação as leituras o comportamento em relação a cinética envolvidas.

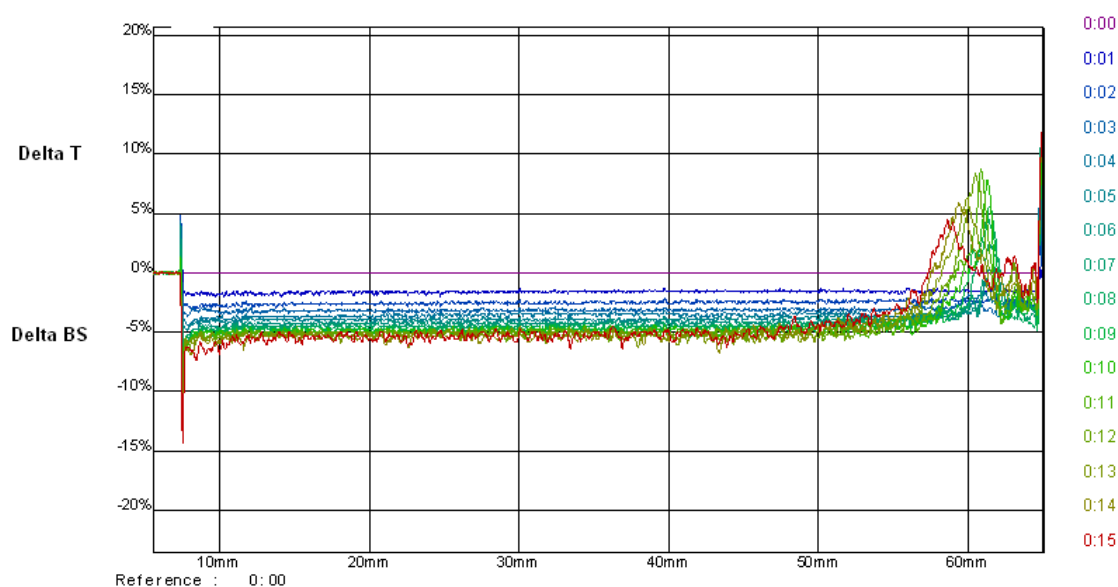


Figura 6.3 – Gráfico das varreduras (*scan*) da amostra H.

Tabela 6.5 – Resultados obtidos para o primeiro conjunto de amostras analisadas através da técnica de varredura óptica (Turbiscan).

<i>ID</i>	<i>Amostras do 1º conjunto de dados</i>	<i>Número de Separabilidade</i>	<i>ΔT</i> (transmissão) (%)	<i>ΔBS</i> (espalhamento) (%)
1	70H28A2F	1,67	2,80	8,70
4	70H28C2F	1,77	1,30	13,90
5	70(70H28A2F)30E	4,70	7,30	1,60
6	70(70H28C2F)30E	7,26	9,10	3,50
H	H	1,48	1,40	5,30
F	F	0,74	1,10	0
E	E	4,84	7,90	0

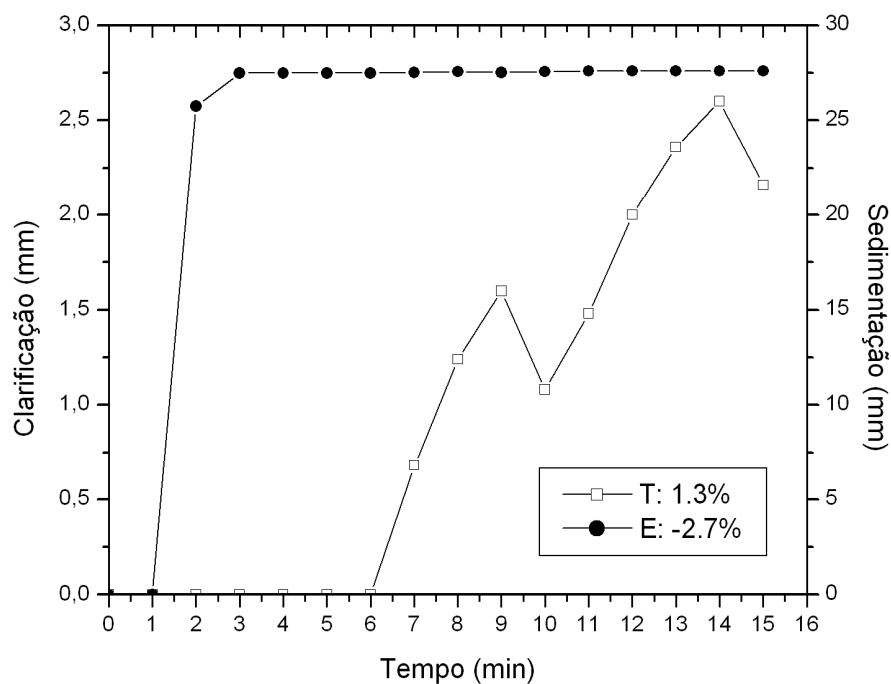


Figura 6.4 – Gráfico de sedimentação e clarificação em função do tempo, referente à cinética de floculação dos asfaltenos da amostra H.

A partir dos resultados obtidos através da técnica de varredura ótica, foi possível construir o gráfico de barra mostrando o Δ transmissão (%) e o Δ espalhamento (%) para cada amostra (Figura 6.5), com o objetivo de avaliar a relação entre os fenômenos de coalescência e de precipitação obtidos através da cinética.

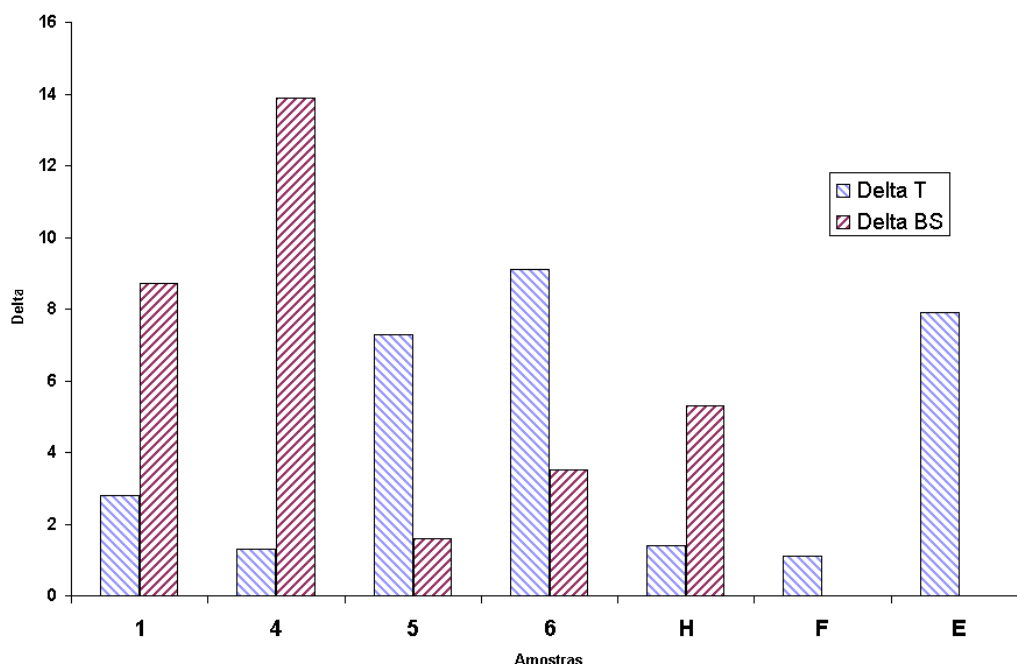


Figura 6.5 – Gráfico do Delta T (%) e do Delta BS (%) para cada amostra do primeiro conjunto de dados.

Foi adicionado ao petróleo H um petróleo leve, A (28%), e um petróleo pesado, F (2%), que deveriam aumentar a camada de transmissão, já que a quantidade de petróleo leve foi muito superior à quantidade de petróleo pesado adicionada. O efeito inverso ao esperado foi observado, quando a camada de transmissão diminuiu e a camada de precipitação (espalhamento) aumentou.

Adicionando o petróleo leve C (28%) e o petróleo pesado F(2%), observou-se que as camadas de precipitação e de floculação aumentaram. Com relação à camada de transmitância, a composição do petróleo leve C altera a cinética de floculação. Estes fenômenos podem estar relacionados a dois fatores: em primeiro lugar, ao fato de que o decréscimo da relação resinas/asfaltenos favorece uma rápida precipitação dos asfaltenos como descrito por Mc Lean e Kilpatrick (1997). Em segundo lugar, a presença de particulados favorece o retardo da floculação dos asfaltenos, conforme foi observado nos estudos conduzidos por Dudášová *et al.*, (2009). Estes autores observaram que, dependendo da concentração de particulados e de sua característica (tamanho das partículas), durante os 15 primeiros minutos de ensaio, estes revestem os asfaltenos, tendo efeito dominante na cinética. Menores teores de resinas favorecem a formação de precipitados volumosos poucos

solvatados e com baixa superfície ativa. O retardo na floculação dos asfaltenos também pode ser verificado devido à presença de particulados na amostra (H).

Foi adicionado o petróleo E nas duas misturas anteriores (Amostra 1 e Amostra 4), com o objetivo de avaliar a possibilidade de reversão do fenômeno de agregação. Este petróleo possui uma composição que favorece o fenômeno de desagregação, devido à presença de menores teores de resinas, como pode ser observado na Tabela 6.2. Verifica-se que a adição deste petróleo possibilita o aumento da camada de floculação e diminuição da camada de precipitação em ambos os casos. A presença de menores teores de resinas no petróleo E garante a ocorrência do fenômeno de floculação em detrimento da presença de particulados. Menores teores de resinas favorecem a formação de precipitados volumosos poucos solvatados e com baixa superfície ativa (Figura 6.5)

Estes ensaios mostram que a composição dos petróleos serve como parâmetro de previsão do fenômeno de agregação, salvo a presença de particulados, comprovando a necessidade de se avaliar os dois fenômenos simultaneamente.

O conjunto de dados apresentado na Tabela 6.2 contém petróleos com menores teores de asfaltenos. O gráfico do delta de transmissão referente à amostra G é mostrado na Figura 6.6 e o gráfico de sedimentação e clarificação em função do tempo é mostrado na Figura 6.7. O número de separabilidade, calculado através da metodologia descrita na norma ASTM D7061-06, é mostrado na Tabela 6.6. O gráfico de barras mostrando o $\Delta T(\%)$ e o $\Delta BS(\%)$ para cada amostra do segundo conjunto de dados é mostrado na Figura 6.8.

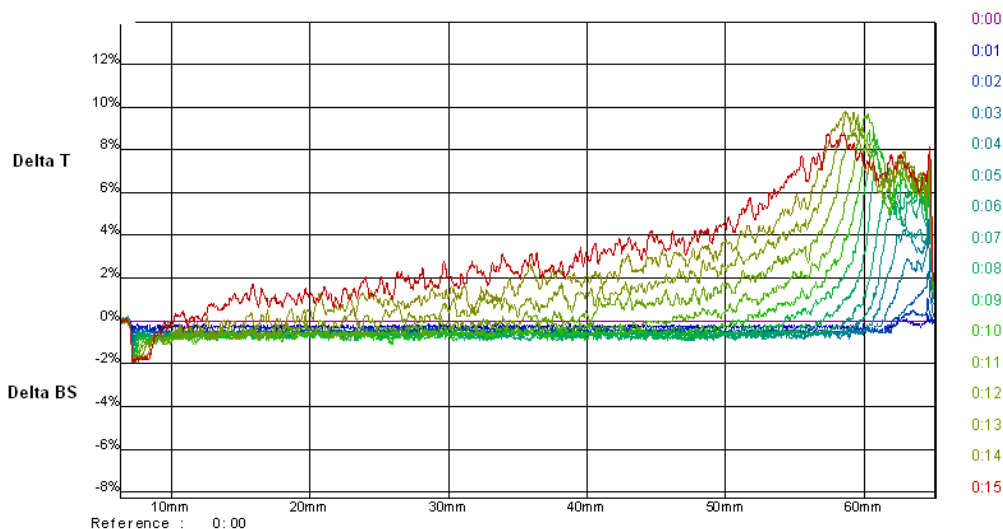


Figura 6.6 – Gráfico das varreduras (*scan*) da amostra G.

Tabela 6.6 – Resultados obtidos para o segundo conjunto de amostras analisadas através da técnica de varredura óptica (Turbiscan).

<i>ID</i>	<i>Amostra do 2°</i>	<i>Número de</i>	<i>ΔT</i>	<i>ΔBS</i>
	<i>Conjunto de Dados</i>	<i>Separabilidade</i>	<i>(transmissão)</i>	<i>(espalhamento)</i>
			(%)	(%)
2	70G28A2D	1,17	4,80	3,30
3	70G28C2D	2,45	6,60	3,30
7	70(70G28A2D)30E	4,60	6,40	0,40
8	70(70G28C2D)30E	4,62	7,10	0,60
G	G	0,92	4,00	1,00
D	D	1,21	1,90	0
E	E	4,84	7,90	0

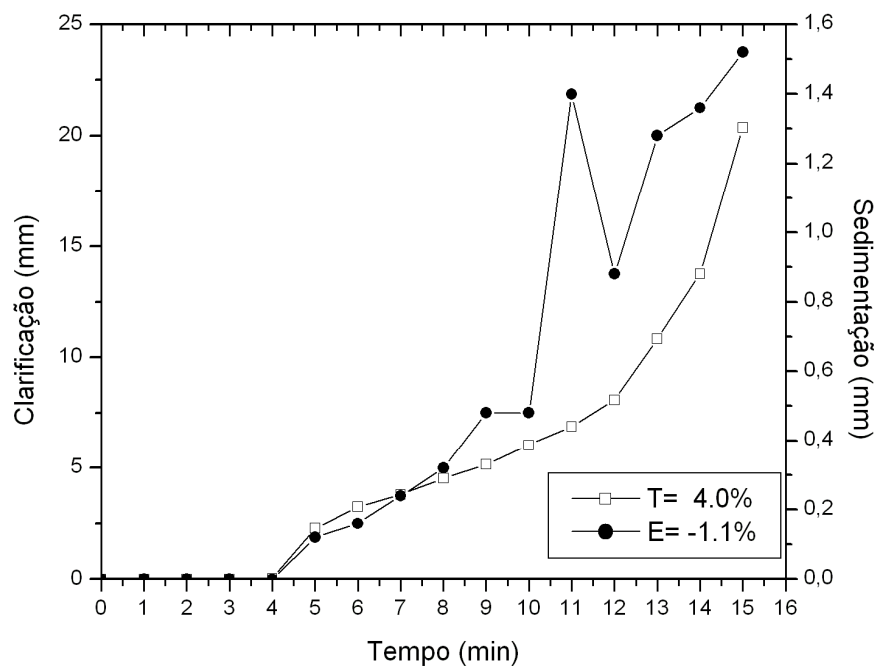


Figura 6.7 – Gráfico de sedimentação e clarificação em função do tempo referente à cinética de floculação dos asfaltenos da amostra G.

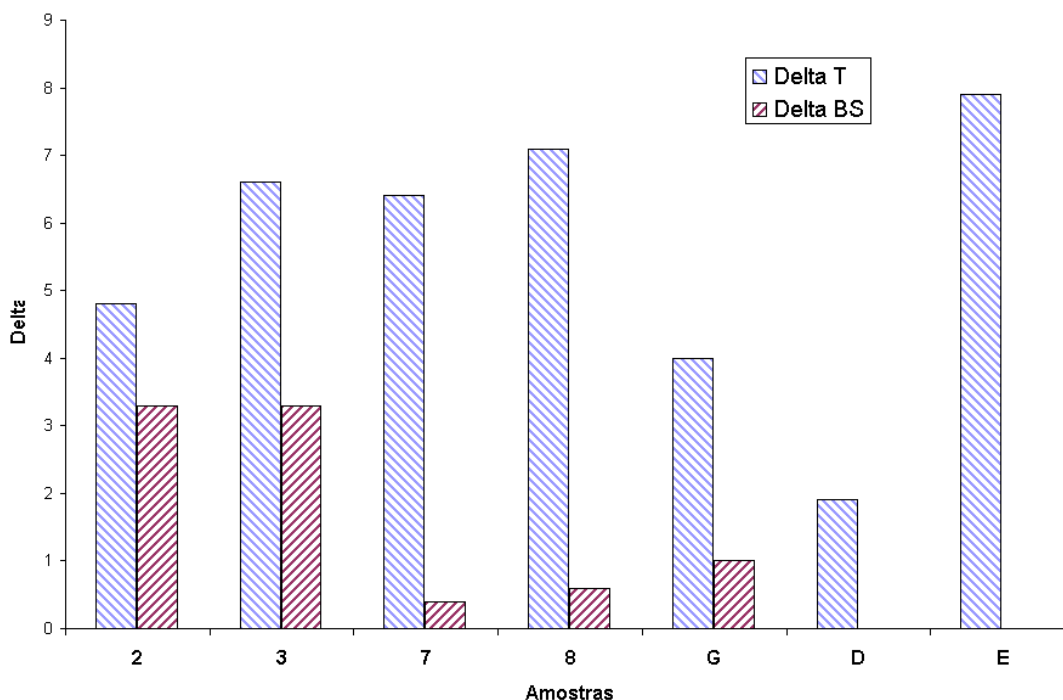


Figura 6.8 – Gráfico do Delta T (%) e do Delta BS (%) para cada amostra do segundo conjunto de dados.

Foi adicionado ao petróleo G, 28% do petróleo leve A e 2 % de um petróleo médio D, que deveria aumentar a camada de transmissão. Foi observado que a camada de transmissão aumenta o que ocorre também com a camada de precipitação. Adicionando-se 28% do petróleo leve C e 2% do petróleo D ao petróleo G, observa-se o mesmo comportamento, as camadas de transmissão e precipitação aumentam.

Como pode ser observado na Figura 6.8, a adição de 30% do petróleo E (baixos teores de resinas) às misturas anteriores promove uma maior floculação dos asfaltenos e a diminuição da camada de precipitação. Isto ocorre devido aos asfaltenos estarem revestidos pelos particulados, tendo um efeito dominante na suspensão. Ao se adicionar o petróleo E, este revestimento é quebrado, ocorrendo o fenômeno de clarificação e não havendo retardo na floculação.

Observa-se que as amostras do segundo conjunto de dados estão menos solvatadas pelo solvente alifático, formando uma camada de precipitação menos espessa. Outro fenômeno observado foi o da relação direta entre a escolha dos petróleos com teores de saturados ao processo de floculação. Por exemplo, a amostra contendo um teor mais elevado de saturados, amostra C, apresenta valores mais elevados na camada de floculação.

A presença de particulados que favorece o retardo da floculação dos asfaltenos também foi observada, mas com menor intensidade, devido à menor concentração de asfaltenos deste conjunto de amostras. Este comportamento pode ser observado na Figura 6.8, em que temos o delta de transmitância da amostra (G) e da amostra (D). Estas amostras têm em sua composição química diferenças significativas (Tabela 6.2) principalmente na relação ao índice de instabilidade coloidal, CII (Equação 6.3). O CII é a expressão dada para estabelecer, em termos de classe, a instabilidade do petróleo em seus solventes.

O retardo na floculação dos asfaltenos também pode ser verificado devido à presença de particulados na amostra (G) (McLEAN e KILPATRICK, 1997). Outro aspecto a ser ressaltado está o fato de que as resinas têm papel importante na estabilização dos asfaltenos em solução, dispersando os asfaltenos e impedindo sua separação. Quando se calcula o índice Gaestel (I_c), que estabelece a capacidade de dispersão dos maltenos frente aos asfaltenos, verifica-se que a amostra (G) tem seu valor calculado de 0,32 e a amostra (D) tem seu valor calculado de 0,61; portanto, quando tem-se um acréscimo no valor do índice Gaestel, ocorre a diminuição da estabilidade coloidal (OYEKUNLE, 2006).

A floculação também é favorecida pela relação da composição da amostra E que tem seu valor calculado do índice Gaestel de 0,29. Portanto, ocorre o aumento da estabilidade coloidal favorecida pelo poder de solubilização das resinas, que é afetado pelo grau de aromaticidade das moléculas.

6.6 Conclusões.

A avaliação da composição (SARA) dos petróleos puros serve como parâmetro para avaliação do comportamento da cinética de precipitação e de floculação. Foram avaliados modelos para tratar da cinética do processo de agregação dos asfaltenos e um estudo sobre o processo de floculação através de um novo método.

A avaliação dos resultados obtidos através da norma ASTM não é suficiente para a avaliação do comportamento das misturas durante o processamento dos óleos, pois esta metodologia avalia apenas o número de separabilidade que descreve o desvio padrão das

leituras realizadas pelo detector de transmitância que está associado ao fenômeno de floculação.

Tanto nas análises de cinética do processo de agregação (Floculação) como através da análise da formação de partículas (Clarificação), foi possível identificar e comparar o comportamento das amostras de acordo com a variação da sua composição. Abre-se uma nova metodologia de análise para avaliação de problemas de compatibilidade de petróleos e identificação de amostras que podem formar emulsões estáveis durante o processamento.

Através dos resultados, verifica-se a importância das resinas na estabilidade dos asfaltenos em solução, contribuindo para a dispersão dos asfaltenos e impedindo a sua separação. A aplicação do índice Gaestel, que estabelece a capacidade de dispersão dos maltenos aos asfaltenos, foi evidenciada nas misturas contendo petróleos com valores do índice Gastel mais elevados. Esta situação evidencia a diminuição da estabilidade coloidal, aumentado, portanto a camada de floculação.

6.7 Referências Bibliográficas.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING & MATERIALS – ASTM D 7061 – 06, Measuring n-heptano induced phase separation of asphaltene-containing heavy fuel oils as separability number by an optical scanning device; Copyright ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING & MATERIALS – ASTM D6560 (IP 143), Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products; Copyright ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

ANDERSEN, S. I., SPEIGHT, J. G. Thermodynamic models for asphaltene solubility and precipitation, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 22, p. 53-66, 1999.

ASOMANING, S., WATKINSON, A.P. Petroleum Stability and Heteroatom Species Effects in Fouling of Heat Exchangers by Asphaltenes. *Heat Transfer Engineering*. v.16, 21:3, p. 10-16, 2000.

BENNETT, C. A. , KISTLER, R. S. , NANGIA, K., AL-GHAWAS W., AL-HAJJI N., AL-JEMAZ A. Observation of an isokinetic temperature and compensation effect for high temperature crude oil fouling, Proceedings of 7th International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning - Challenges and Opportunities, Tomar, Portugal, 2007.

DUDÁŠOVÁ, D., FLÅTEN, G.R., SJÖBLOM, J., ØYE, G. Study of asphaltenes adsorption onto different minerals and clays Part. 2 Particle characterization and suspension stability. *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng Aspects*, v.335, p. 62, 2009.

JANARDHAN, A.S.; MANSOORI G.A. Fractal nature of asphaltene aggregation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v.9, p. 7-27, 1993.

GARRETO, M.S.E. Influência do parâmetro de solubilidade de asfaltenos no petróleo. Tese de Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros, UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, 2011, 259f

LEON, O., ROGEL, E., ESPIDEL, J., TORRES, G. Asphaltenes: Structural Characterization, Self-Association, and Stability Behavior. *Energy & Fuels*, v. 14, p. 6-10, 2000.

MCLEAN, J.D., KILPATRICK, P.K. Effects of Asphaltene Aggregation in Model Heptane–Toluene Mixtures on Stability of Water-in-Oil Emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*. v.196, p. 23 -34, 1997.

MENGAL, O., MEUNIER, G., CAYRÉ, I., PUECH, K., SNABRE, P. TURBISCAN MA 2000: multiple light scattering measurement for concentrated emulsion and suspension instability analysis. *Talanta*, v.50, p. 445 – 456, 1999.

OYEKUNLE, L.O. Certain Relationships between Chemical Composition and Properties of Petroleum Asphalts from Different Origin. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, v. 61, n. 3, 2006.

SRINIVASAN, M., WATKINSON, A.P. ECI Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning: Fundamentals and Applications, Santa Fe, New Mexico, USA, 2003.

WIEHE, I. Petroleum fouling: causes, tools, and mitigation methods Disponível em <<http://www.aiche-chicago.org/symposium06/wiehe.pdf>>data de acesso 05/02/2007.

WIEHE, I.A., KENNEDY, R.J. The Oil Compatibility Model and Crude Oil Incompatibility. *Energy & Fuels*, v.14, p.56-59, 2000.

ZÍLIO, E.V., SANTOS, M.F.P., CAMACHO, C.F.B. Estudo do modelo de compatibilidade em petróleo brasileiros. *Bol. Téc. Petrobras*, Rio de Janeiro, 46 (3/4): 247 – 255 jul/dez, 2003.

CAPÍTULO 7

*Avaliação da influência do fenômeno de agregação dos
asfaltenos nas propriedades físico-químicas nos
rendimentos obtidos na destilação*

7.1 Introdução.

Nos últimos anos, os efeitos associados ao fenômeno de agregação dos asfaltenos, desde a produção até o refino, têm sido extensivamente estudados em todo o mundo. Entre os problemas gerados, destaca-se a formação de depósitos nos permutadores e fornos que são formados devido ao craqueamento térmico e, conseqüentemente, o tempo de campanha destes equipamentos é drasticamente diminuído. A literatura descreve os asfaltenos presentes no petróleo como percussores na formação de coque e, devido a sua estrutura química, são facilmente degradados termicamente a temperaturas $> \approx 350 - 400^{\circ}\text{C}$. Nas últimas décadas, foi avaliada a eficácia da aplicação de aditivos para prevenir ou minimizar a formação destes depósitos, bem como o desenvolvimento de técnicas analíticas para detecção do fenômeno de agregação dos asfaltenos e a resposta da aplicação dos aditivos sobre este fenômeno. A aplicação de solventes doadores de prótons, em particular a tetralina, vem sendo estudada em função da minimização da ruptura das ligações carbono-carbono típicas do craqueamento térmico e, por conseqüência, o decréscimo na formação de coque. No estudo aqui apresentado, foi adotada a técnica de varredura óptica para análise dos petróleos e do resíduo (corte $> 400^{\circ}\text{C}$) da amostra nas condições: (i) sem aditivo, (ii) com adição de tetralina e (iii) com adição de inibidor de asfaltenos comercial.

Os resultados obtidos indicam os fundamentos químicos sobre o craqueamento térmico da tetralina e a sua influência nas propriedades físico-químicas dos cortes da curva PEV, visando compreender o quanto o fenômeno de agregação afeta os rendimentos volumétricos, interferindo nos modelos de caracterização dos petróleos.

Foram avaliadas as respostas obtidas através do *blend* elaborado quanto ao rendimento obtido no simulador Petro-SIM®, com o intuito de se estabelecer as correlações e avaliar a coerência entre os dados experimentais e os obtidos por meio dos modelos desenvolvidos nesta tese.

7.2 Fenômenos envolvidos no mecanismo de craqueamento térmico.

A ação positiva da tetralina em processos que envolvem o craqueamento térmico de óleos pesados foi relatada como uma reação de pirólise, devido a sua capacidade como solvente doador de prótons (COLLINS *et al.*, 1977, BENJAMIN *et al.*, 1978).

O mecanismo de craqueamento térmico, na presença de solventes doadores de hidrogênio, tem sido descrito como reações de pirólise com radical livre. Os radicais formados são estabilizados pelo hidrogênio extraído do solvente. A pirólise da tetralina pode ser descrita através do mecanismo apresentado na Figura 7.1 (MUSHRUSH e STALICK, 1998).

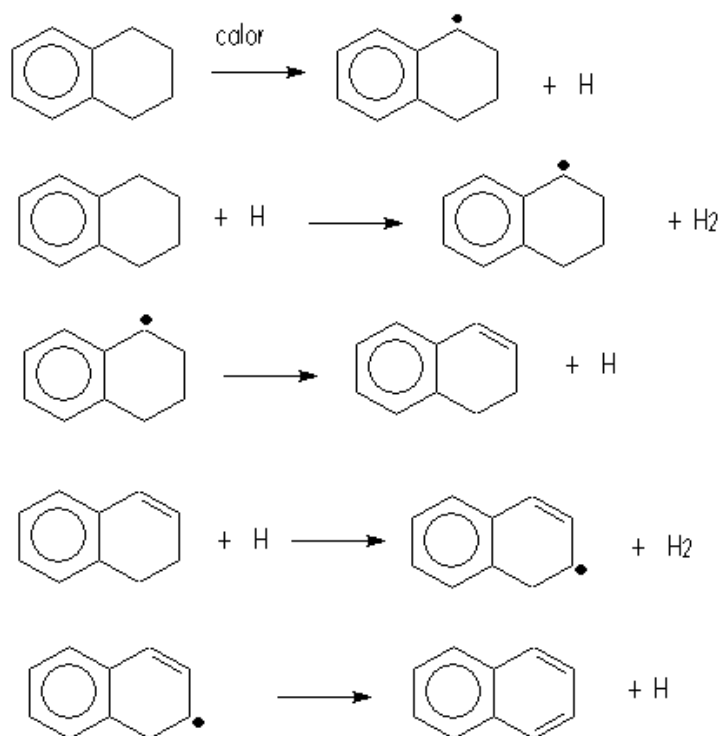


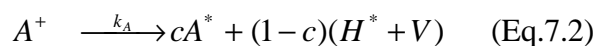
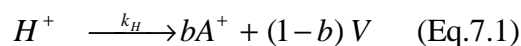
Figura 7.1 – Etapas envolvendo o craqueamento térmico da tetralina, com liberação de prótons. Adaptado de Mushrush e Stalick (1998).

O mecanismo envolvido na formação de sólidos insolúveis (coque) tem recebido considerável atenção nas últimas décadas. Entre as propostas para elucidar este processo, destacam-se as reações de condensação entre grupos aromáticos e de polimerização, em que

as interações entre as moléculas de asfaltenos dão origem a agregados moleculares, que podem formar o coque (GRAY e McCaffrey, 2002).

A adição de solventes doadores de hidrogênio, como por exemplo a tetralina, ajuda a manter a solubilidade dos asfaltenos durante as reações térmicas, reduzindo assim a produção de coque. O mecanismo desta reação, proposto por Carlson *et al.* (1958), é o de transferência de hidrogênio dos radicais alquil, aromáticos e asfaltenos, na faixa de temperatura de 398°C a 454°C, evitando a formação de agregados de asfaltenos (Carlson *et al.*, 1958).

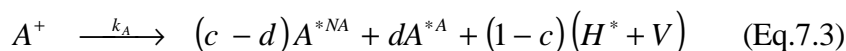
Rahmani *et al.* (2002) estudaram a cinética de formação de coque proveniente dos asfaltenos Athabasca, em reatores a temperatura de 430°C. Os pesquisadores utilizaram maltenos extraídos do resíduo de vácuo e solventes com parâmetros de solubilidade próximos (naftaleno, $\delta=19,1 \text{ MPa}^{1/2}$ a 25°C; naftaleno 1-metil, $\delta=20,3 \text{ MPa}^{1/2}$ a 25°C; tetralina, $\delta=19,5 \text{ MPa}^{1/2}$ a 25°C), que são conhecidos como diluentes doadores de hidrogênio. A escolha desses diluentes é baseada no mecanismo de reação envolvido na formação de coque, via condensação e polimerização. Os autores aplicaram o conhecimento de estudos anteriores em que a cinética é descrita através das Equações 7.1 e 7.2 (RAHMANI *et al.*, 2002).



Sendo A^+ = fração de asfaleno reagente, A^* = fração da estrutura de asfaleno que reagiu, H^+ = fração de solúveis em n-heptano reagente, H^* = fração de solúveis em n-heptano que reagiu e V =produto destilado craqueado retido na fase líquida.

Os parâmetros k_A e k_H são constantes da reação de primeira ordem para a termólise do asfaleno e n-heptano solúveis reagentes, respectivamente, e b e c são os coeficientes estequiométricos (RAHMANI *et al.*, 2002).

Para que ocorra a redução significativa no rendimento de coque conforme previsto nas reações com doação de prótons, o modelo cinético foi ampliado pelos autores, sendo que a escolha do solvente depende da estrutura da molécula de asfaltenos em aceitá-lo. As estruturas dos asfaltenos foram substituídas por dois tipos: A^{*A} que podem aceitar hidrogênio, e o A^{*NA} que não podem aceitar hidrogênio. As Equações das reações 7.3 e 7.4 mostram que as estruturas aromáticas capturam o hidrogênio da tetralina e assume-se que as estruturas aromáticas sejam convertidas em espécies solúveis (RAHMANI *et al.*, 2002).



O limite de solubilidade para a formação de coque (A_{ex}^*) é apresentado a seguir, Equação 7.5(RAHMANI *et al.*, 2002).

$$A_{ex}^* = A^{*NA} + A^{*A} - A_{\max}^* \quad (\text{Eq.7.5})$$

A comparação dos valores obtidos para a constante da taxa aparente para formação de coque, k_c , para a mesma concentração do solvente tetralina foi de 0.028 min^{-1} e, para o 1 metil naftaleno foi de 0.17 min^{-1} . Isso se dá em função da habilidade de doação do hidrogênio em relação aos solventes (RAHMANI *et al.*, 2002).

As seguintes equações diferenciais foram resolvidas para se obter os novos modelos cinéticos para doação de hidrogênio (RAHMANI *et al.*, 2002).

A Equação 7.6 descreve o craqueamento inicial dos asfaltenos (RAHMANI *et al.*, 2002).

$$\frac{d[A^+]}{dt} = -k_A[A^+] \quad (\text{Eq.7.6})$$

A taxa de asfaltenos capaz de aceitar o hidrogênio é mostrada a seguir, Equação 7.7 (RAHMANI *et al.*, 2002).

$$\frac{d[A^{*A}]}{dt} = d k_A[A^+] - k'[TN][A^{*A}] - k_c \left(\frac{[A^{*A}]}{[A^{*A}] + [A^{*NA}]^{*A}} \right) [A_{ex}^*] \quad (\text{Eq.7.7})$$

A taxa de asfaltenos que não são capazes de aceitar o hidrogênio é mostrada na Equação 7.8 (RAHMANI *et al.*, 2002).

$$\frac{d[A^{*NA}]}{dt} = (c - d) k_A[A^+] - k_c \left(\frac{[A^{*NA}]}{[A^{*A}] + [A^{*NA}]^{*A}} \right) [A_{ex}^*] \quad (\text{Eq.7.8})$$

A Equação 7.9 representa finalmente a cinética de reação da tetralina com as estruturas aromáticas (RAHMANI *et al.*, 2002).

$$\frac{d[TN]}{dt} = -k'[TN][A^{*A}] \quad (\text{Eq.7.9})$$

Aditivos provenientes do próprio processo, como o óleo leve (LGO - *light gas oil*), com ponto de ebulição entre 204 – 343°C e óleo pesado (HGO - *heavy gas oil*), com ponto de ebulição entre 343 – 524°C, são utilizados como produtos que previnem a precipitação em processos que envolvem o processamento de cargas pesadas. Mas a aplicação destes aditivos envolve o conhecimento das cargas processadas e as propriedades dos asfaltenos e resinas presentes nestas frações (CLARKE e PRUDEN, 1997).

Hooper *et al.* (1978) testaram a dissociação térmica da tetralina entre 300 e 450°C, como solvente doador de prótons, e verificaram um aumento na formação de naftalenos com o tempo de reação. Sugeriram então que o mecanismo envolvido é o de autocatálise e confirmaram a presença de radicais livres (HOOPER *et al.*, 1978).

Al-Samarraie e Steedman (1985) investigaram a pirólise dos asfaltenos na presença de tetralina e concluíram que os asfaltenos são despolimerizados. Os asfaltenos residuais apresentam-se na forma de agrupamentos aromáticos reduzidos, em relação às amostras que não sofreram pirólise. Neste estudo, a redução em relação ao tempo de pirólise dos asfaltenos no óleo residual foi de 2750 para 490 % mm (massa molar dos asfaltenos), com tempo de reação de 300 min (AL-SAMARRAIE E STEEDMAN, 1985).

Como um outro exemplo, são citados na literatura os benefícios da aplicação da tetralina no craqueamento térmico a 437°C do betume Athabasca. A presença de tetralina provoca a conversão de 76% de produtos com ponto de ebulição inferior a 450°C e formação de menos de 1,6% de coque. Torna-se evidente que a interação entre os asfaltenos presentes no betume e o solvente estão associados à doação de hidrogênio que estabiliza os produtos de decomposição. Estes últimos, em temperaturas elevadas, tendem a se polimerizar a coque insolúvel, situação que pode ser potencializada com a presença de inorgânicos. Outra aplicação da tetralina é como fonte de hidrogênio para a dessulfurização catalítica (IGNASIAK e STRAUSZ, 1978).

Zang *et al.* (2001) estudaram a cinética do hidrocraqueamento térmico do alcatrão removido da areia, em temperaturas entre 385 a 427°C, utilizando-se 1-metil-naftaleno como solvente doador de prótons. A conversão dos asfaltenos presentes foi analisada em relação ao rendimento ao longo do tempo. Os autores concluíram que ocorre um decréscimo do

rendimento de metano/etano e acréscimo dos rendimentos dos oxigenados (CO e CO₂) (ZANG *et al.*, 2001).

Rahimi e Gentzis (2003) também destacaram a importância da presença de solventes doadores de prótons na redução da formação de coque, em reações de hidrocrackeamento térmico. Esta redução ocorre em decorrência da transferência de hidrogênio para moléculas polinucleares aromáticas (asfaltenos), o que é favorecido pela temperatura e pelas características destas moléculas como receptoras de hidrogênio (RAHIMI e GENTZIS, 2003).

A estabilidade de um petróleo está associada à capacidade em manter os asfaltenos presentes em suspensão; por outro lado, a compatibilidade de uma mistura de petróleos está relacionada com a característica da não precipitação dos asfaltenos. Petróleos estáveis podem ser incompatíveis ao serem misturados provocando depósitos e eventuais entupimentos, que é um dos principais problemas decorrentes da precipitação dos asfaltenos. Existem diversos modelos para avaliar a compatibilidade de petróleos, com o intuito de se prever este problema: BMCI-TE (BMCI – *Bureau of Mines Correlation Index*, TE, *Tolueno Equivalente*) e, modelo do SBN (SBN – *solubility blending number*) e IN (IN – *insolubility number*), Método Shell (Po/FRmax) e o modelo Parâmetro de Heithaus (ZÍLIO *et al.*, 2003, WIEHE e KENNEDY, 2000, SCHERMER *et al.*, 2004, PAULI e BRANTHAVER, 1998).

O modelo BMCI-TE é uma estimativa da compatibilidade de misturas de petróleos e estima o caráter aromático de um petróleo ou fração, dentro de uma escala entre 0 e 100 (0 = n-heptano, 100 = tolueno). Esse parâmetro é definido com base na PEVV (Ponto de Ebulição Verdadeiro Volumétrico) e densidade. O tolueno equivalente (TE) é definido pelo percentual volumétrico de tolueno, numa mistura tolueno/n-heptano, requerido para dissolver totalmente os asfaltenos presentes. Quanto maior o valor do TE, mais instável é o petróleo. Através deste método, é possível estabelecer a ordem de mistura, considerando sempre a diluição do óleo mais estável (de maior BMCI-TE) com o menos estável, para minimizar o risco de incompatibilidade dos petróleos.

O modelo SBN-IN fundamenta-se em dois parâmetros de solubilidade dos asfaltenos, o número de insolubilidade (IN), que determina o grau de insolubilidade dos asfaltenos no petróleo, calculado de acordo com a Equação 7.10, e o número de solubilidade da mistura (SBN), que determina a solvência do petróleo ou de outros óleos em relação aos asfaltenos,

segundo a Equação 7.11. De acordo com este modelo, só há possibilidade de incompatibilidade entre petróleos quando o número de solubilidade de mistura de qualquer petróleo ($SBN_{Mistura}$) é menor que o número de insolubilidade de qualquer outro petróleo ($IN_{Máximo}$), estendendo-se a escala dos parâmetros de solubilidade sobre a região de interesse (WIEHE e KENNEDY, 2000).

$$IN = 100 \frac{(\delta_f - \delta_H)}{(\delta_T - \delta_H)} \quad (\text{Eq.7.10})$$

$$SBN = 100 \frac{(\delta_{\text{óleo}} - \delta_H)}{(\delta_T - \delta_H)} \quad (\text{Eq.7.11})$$

Sendo: $\delta_f \equiv$ parâmetro de solubilidade referente a floculação, $\delta_H \equiv$ parâmetro de solubilidade do n-heptano, $\delta_T \equiv$ parâmetro de solubilidade do tolueno, e $\delta_{\text{óleo}} \equiv$ parâmetro de solubilidade do óleo.

O método Shell de reserva de estabilidade traduz a relação entre o produto de solubilidade do petróleo (Po) e a solubilidade requerida dos asfaltenos (Frmax). Estes valores são obtidos comparando-se o parâmetro de solubilidade da amostra com os do cetano (Po=0), asfaltenos insolúveis e do 1-metil naftaleno (Po=100), asfaltenos solúveis. Quanto maior a razão (Po/Frmax), mais estável é a mistura; neste caso, Frmax é a razão de floculação máxima e representa a aromaticidade necessária para manter os asfaltenos em dispersão.

O parâmetro de compatibilidade de Heithaus, no qual se fundamenta o ASTM D 6703-07 (Standard Test Method for Automated Heithaus Titrimetry), estabelece a determinação da floculação dos asfaltenos dissolvidos em tolueno pela titulação com um solvente alifático (2,2,4 trimetilpentano). O ponto final, que é proporcional a sua estabilidade em solução, é detectado fotometricamente (740 nm), com o declínio na transmitância incidente na amostra. A partir dos resultados das alíquotas tituladas, são calculadas a razão de floculação “FR” e a concentração de diluição “C” e é criado o gráfico de Heithaus. Neste gráfico, é realizada uma extrapolação e são obtidos os valores de FR_{max} e C_{min} . Estes valores permitem determinar os parâmetros: p_a (peptizabilidade dos asfaltenos), p_o (poder peptizante dos maltenos) e P (estado de peptização dos asfaltenos no sistema).

As dificuldades associadas às determinações através destes modelos são:

- BMCI-TE – a determinação do tolueno equivalente (TE), por se tratar de um método visual do ponto de floculação dos asfaltenos.
- SBN-IN – a determinação do ponto de floculação dos asfaltenos por espalhamento na região do visível; para teores baixos de asfaltenos e em petróleos com teores de parafinas muito altos, esta detecção não é viável, portanto o modelo não se ajusta.
- O método Shell – a impossibilidade de medir estabilidade dos petróleos considerados isentos de asfaltenos.
- Parâmetro de Heithaus – como no método Shell, em amostras com baixos teores de asfaltenos, não é possível obter os parâmetros de Heithaus; a adição de asfaltenos tem sido uma alternativa, mas sua previsão fica prejudicada.

A floculação dos asfaltenos pode ser determinada através de metodologias ópticas, com detecção através da incidência de luz na amostra solubilizada em solvente aromático e titulada com o solvente apolar (alifático). A transmitância é reduzida significativamente quando ocorre a precipitação, devido a formação de agregados asfáltênicos que promovem o espalhamento da luz e, conseqüentemente, alteram a quantidade de luz recebida no detector, indicando o ponto final da titulação.

Diante das dificuldades na aplicação de modelos existentes com o propósito de avaliar a incompatibilidade de misturas de petróleos e auxiliar na previsão de prováveis riscos de depósitos devido ao fenômeno de agregação dos asfaltenos, neste estudo foi adotada a técnica de varredura óptica para análise dos petróleos e do resíduo (corte > 400 °C) da amostra nas condições: (i) sem aditivo, (ii) com adição de tetralina e (iii) com adição de inibidor comercial de asfaltenos.

7.3 Experimental.

7.3.1 Amostra.

Com o intuito de se avaliar a eficiência da tetralina como aditivo químico, foi preparada uma mistura contendo petróleos com características físicas e físico-químicas

distintas (Tabela 7.1). O índice de instabilidade coloidal calculado, C.I.I., estabelece, em termos de classes, a instabilidade do petróleo em seus solventes. Portanto, misturas aleatórias de petróleos podem favorecer a formação de agregados asfálticos que, em condições favoráveis de temperatura, levam à formação de depósitos. Para avaliar o craqueamento térmico usando tetralina e o seu efeito no resíduo da destilação (corte > 400°C), foi adicionada tetralina, de forma a resultar em concentração igual a 50 µg L⁻¹ na mistura. Foi também testado um aditivo inibidor de asfaltenos comercial, na mesma concentração da tetralina.

Tabela 7.1- Petróleos utilizados para compor o *blend* e suas características relacionadas aos parâmetros de instabilidade coloidal e de classificação.

<i>Petróleos</i>	<i>% Vol.</i>	<i>Grau API</i>	<i>Saturados</i> (% mm)	<i>Aromáticos</i> (%mm)	<i>Resinas</i> (%mm)	<i>Asfaltenos</i> (%mm)	<i>CII</i>
A	25,0	21,5	47,3	28,8	22,1	1, 825	0,96
B	25,0	27,0	54,2	27,7	16,6	2, 741	1,26
C	0,83	12,3	37,7	34,7	23,3	4, 262	0,72
D	8,75	24,9	47,2	30,4	19,83	2, 323	0,99
E	25,0	47,6	----	-----	-----	<0,05	-----
F	2,92	23	45,9	32,5	18,96	2,662	0,94
G	12,5	28,3	53,6	24,6	20,7	1,100	1,21

7.3.2 Curva PEV

O procedimento para destilação do petróleo utilizando coluna do tipo *Oldershaw* [ASTM D 2892] fornece dados de rendimento volumétrico e gravimétrico do petróleo, obtidos na faixa de temperatura da destilação, para obtenção da curva PEV. A amostra é pesada e destilada na unidade de destilação, equipada com uma coluna cuja eficiência deve ser no mínimo de 14 e no máximo de 17 pratos teóricos, quando operada a refluxo total. Um dispositivo adaptado à coluna permite o recolhimento de frações de destilação, usualmente a 1-2% em volume, com medições das respectivas temperaturas de corte. Para a obtenção das curvas PEV e das frações necessárias para a composição dos cortes a ser estudada, cargas de

aproximadamente 20 L das misturas sem aditivo e com os aditivos foram fracionadas em uma unidade de destilação automática, segundo critérios estabelecidos no ASTM D2892-10 (*Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum 15-Theoretical Plate Column*). Foram obtidas três frações e um resíduo ($> 400^{\circ}\text{C}$), os quais foram caracterizados para a PEV.

7.3.3 Espectroscopia de varredura ótica.

A técnica de Espectroscopia de varredura ótica encontra-se descrita no capítulo 6.

7.3.4 Procedimento utilizado para determinação do Grau API e Enxofre Total

O Grau API do petróleo foi determinado utilizando a expressão mostrada no Capítulo 2 (Eq. 2.2) e determinada a partir do ASTM D 5002-99.

A densidade dos produtos destilados e do resíduo da destilação PEV foram realizadas de acordo com a norma ASTM D 4052-09.

O teor de enxofre foi determinado utilizando o método ASTM D 4294-10.

7.3.5 Procedimento utilizado para determinação dos teores de ferro, níquel e vanádio.

A determinação foi realizada de acordo com a norma ISO 14597-97(E).

7.3.6 Procedimento utilizado para determinação da viscosidade cinemática.

A determinação foi realizada de acordo com a norma ASTM D 445-09.

7.3.7 Procedimento utilizado para determinação do micro resíduo de carbono.

A determinação foi realizada de acordo com a norma ASTM D 4530-07.

7.3.8 Procedimento utilizado para determinação da destilação dos cortes (destilados).

A determinação foi realizada de acordo com a norma ASTM D 86-10a.

7.3.9 Procedimento utilizado para determinação dos teores de parafinas, naftênicos e aromáticos no petróleo.

A determinação foi realizada de acordo com a norma ASTM D 5443-04.

7.3.10 Procedimento utilizado para determinação do teor de asfaltenos no petróleo.

A determinação foi realizada de acordo com a norma ASTM D 6560 (IP 143).

7.3.11 Procedimento utilizado para determinação dos teores de saturados, aromáticos, resinas e de asfaltenos no petróleo.

A análise SARA é descrita com detalhes por Jiang *et al.* (2008) (SALEH *et al.*, 2005).

7.3.12 Procedimento utilizado para amostragem do petróleo.

As amostras de petróleo foram coletadas seguindo os critérios estabelecidos na norma ASTM D 4057-06.

7.3.13 Procedimento utilizado para determinação da destilação simulada.

A determinação foi realizada de acordo com a norma ASTM D 6352.

7.4 Resultados e discussões

As amostras foram destiladas de acordo com a norma ASTM D 2892-10, com o objetivo de se obter três cortes específicos e o resíduo da destilação ($> 400^{\circ}\text{C}$):

- $< 275^{\circ}\text{C}$
- $275 - 281^{\circ}\text{C}$
- $281 - 400^{\circ}\text{C}$
- $> 400^{\circ}\text{C}$

Os resultados relativos à caracterização são apresentados nas Tabelas 7.2 a 7.5.

Tabela 7.2 – Resultados obtidos para o corte $<275^{\circ}\text{C}$ (ASTM D86)

<i>Recuperado (% Vol.)</i>	<i>Amostra (Branco) Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)</i>
PIE	39,7
5	65,8
10	75,5
30	98,2
50	116,9
70	135,4
80	144,3
90	154,6
95	161,2
PFE	174,7
Perda	0,2
Recuperado	99,1

Tabela 7.3 – Resultados obtidos para o corte 275 – 281°C (ASTM D86)

<i>Recuperado (% Vol.)</i>	<i>Amostra (Branco) Temperatura (°C)</i>	<i>Amostra (aditivo comercial) Temperatura (°C)</i>	<i>Amostra (Tetralina) Temperatura (°C)</i>
PIE	191,7	196,8	193,4
5	205,7	208,8	206,4
10	208,4	210,8	208,4
30	219,0	220,2	219,3
50	230,6	231,0	230,9
70	243,3	243,9	243,8
85	254,2	254,5	254,6
90	258,6	258,7	258,9
95	264,4	264,5	265
PFE	269,2	268,1	267,7
Perda	0,5	0,8	1,2
Recuperado	99,5	99,3	97,9

Tabela 7.4 – Resultados obtidos para o corte 281 – 400°C (destilação ASTM D86).

<i>Recuperado</i> (% Vol.)	<i>Amostra (Branco)</i> <i>Temperatura (°C)</i>	<i>Amostra (aditivo comercial)</i> <i>Temperatura (°C)</i>	<i>Amostra (Tetralina)</i> <i>Temperatura (°C)</i>
PIE	298,8	299,7	300,0
5	307,9	309,7	303,7
10	308,6	307,3	305,5
30	315,2	314,8	313,3
50	325,7	324,6	323,4
70	340,7	339,3	337,9
85	355,3	354,5	352,9
90	361,4	360,8	359,4
95	369,0	368,0	363,7
PFE	373,2	368,1	368,0
Perda	0,4	1,3	0,9
Recuperado	99,6	99,1	99,3

Tabela 7.5 – Resultados obtidos para o corte > 400°C (destilação simulada ASTM D 6352).

<i>Rendimento (% massa)</i>	<i>Amostra (Branco) Temperatura (°C)</i>	<i>Amostra (aditivo comercial) Temperatura (°C)</i>	<i>Amostra (Tetralina) Temperatura (°C)</i>
PIE	287,2	314,6	315,8
5	412,8	414,2	413,0
10	426,6	427,8	426,8
20	449,4	451,0	449,8
30	475,2	477,4	476,0
40	503,8	506,4	504,8
50	532,0	535,0	533,6
60	564,6	567,8	566,4
70	600,2	603,6	602,2
80	639,2	642,8	641,6
85	659,6	663,6	662,2
90	681,4	685,4	684,0
95	703,4	706,4	705,2
PFE	741,6	742,6	742,0

A seguir, na Tabela 7.6, são apresentadas as caracterizações físico-químicas referentes aos cortes.

Tabela 7.6 – Caracterização físico-química dos cortes.

<i>Ensaio</i>	<i>Amostra (Branco)</i> <i>Corte 175 – 281°C</i>	<i>Amostra (aditivo comercial)</i> <i>Corte 175 – 281°C</i>	<i>Amostra (Tetralina)</i> <i>Corte 175 – 281°C</i>
Densidade a 20°C (ASTM D 4052)	0,8205	0,8217	0,8211
Enxofre total (% massa) (ASTM D 4294)	0,1343	0,1314	0,1277
Viscosidade a 20°C (mm ² /s) (ASTM D 445)	7,492	7,6433	7,7952
<i>Ensaio</i>	<i>Amostra (Branco)</i> <i>Corte 281- 400°C</i>	<i>Amostra (aditivo comercial)</i> <i>Corte 281- 400°C</i>	<i>Amostra (Tetralina)</i> <i>Corte 281- 400°C</i>
Densidade a 20°C (ASTM D 4052)	0,8747	0,8751	0,8742
Enxofre total (% massa) (ASTM D 4294)	0,4058	0,4066	0,4015
Viscosidade a 40°C (mm ² /s) (ASTM D 445)	8,1133	8,0584	7,8272
<i>Ensaio</i>	<i>Amostra (Branco)</i> <i>Corte > 400 °C</i>	<i>Amostra (aditivo comercial)</i> <i>Corte > 400 °C</i>	<i>Amostra (Tetralina)</i> <i>Corte > 400 °C</i>
Viscosidade a 135°C (mm ² /s) (ASTM D 445)	40,799	46,559	45,399
Enxofre total (% massa) (ASTM D 4294)	0,7670	0,7430	0,7505
Ferro (mg/Kg) (ISO 14597)	4,5	4,9	4,0
Níquel (mg/Kg) (ISO 14597)	17,1	19,2	19,1
Vanádio (mg/Kg) (ISO 14597)	26,2	26,8	26,9
Micro Resíduo de Carbono (% massa) (ASTM D 4530)	9,69	9,9	9,81

Os resultados apresentados nas tabelas 7.2 a 7.5 indicam que a tetralina e o aditivo comercial inibidor de asfaltenos não influenciaram nos rendimentos volumétricos dos cortes. Em relação à viscosidade do corte $>400^{\circ}\text{C}$, houve um pequeno incremento em relação ao branco; entretanto, no corte 281 – 400°C ocorreu o inverso. Na Tabela 7.6, nota-se que ocorreu um decréscimo nos teores de enxofre, nas amostras contendo aditivo.

As amostras referentes ao corte $> 400^{\circ}\text{C}$ foram submetidas à técnica de varredura óptica. Os espectros de varredura, apresentados nas Figuras 7.2 e 7.3, permitem avaliar o processo de floculação ao longo do tempo (ΔT) e da precipitação (ΔBS), respectivamente. Os valores referentes ao número de separabilidade foram calculados em relação ao desvio padrão das leituras do detector de transmitância; portanto, referem-se ao fenômeno de floculação dos asfaltenos.

Estudos anteriores indicam que a adição de solventes alifáticos reduz o parâmetro de solubilidade do meio no qual os asfaltenos foram previamente solubilizados em tolueno até o ponto crítico, no qual o poder de solvência torna-se insuficiente para manter as frações polares (asfaltenos, asfaltenos/resinas) em solução, promovendo a precipitação. Este parâmetro estabelece uma clara correlação entre os processos de separação dos asfaltenos, induzida pela adição de solventes alifáticos (n-heptano), associada à formação de micelas. Portanto, a amostra isenta de tetralina ficou mais sujeita ao fenômeno de micelização (PFEIFFER e SAAL, 1940).

A floculação dos asfaltenos ocorre devido à inserção de solvente alifático na alíquota, a qual suporta determinada quantidade do solvente proporcional a sua estabilidade, e o ponto final é detectado fotometricamente. Neste ponto, os asfaltenos floculados promovem uma diminuição considerável na transmitância da luz incidente na amostra (740nm).

A seqüência analítica para se determinar o parâmetro de compatibilidade de Heithaus (ASTM D-6703) estabelece a submissão de três alíquotas da amostra, previamente solubilizadas em tolueno e tituladas com solvente alifático (2,2,4 trimetilpentano).

Outro aspecto que poderia explicar as diferenças observadas pode estar associado ao fato de que os asfaltenos são misturas extremamente complexas, em que a energia livre de micelização provém da formação de complexos de transferência de carga e de pontes de hidrogênio, que agem simultaneamente, favorecendo uma fronteira extremamente difusa

entre as micelas e o meio solvente (YEN *et al.*, 1961). Neste caso, as resinas não exerceriam papel fundamental na manutenção dos asfaltenos em solução. A presença de um solvente alifático (n-heptano) provocaria a coprecipitação de parte das resinas e de outros componentes, que seriam responsáveis pela solubilização dos asfaltenos em um solvente mais polar. Portanto, quanto maior a polaridade, maior a solubilização de material coprecipitado e menor a massa molar observada, reduzindo o diâmetro médio dos agregados e ficando mais próximo do meio solúvel (MOSCHOPEDIS *et al.*, 1976).

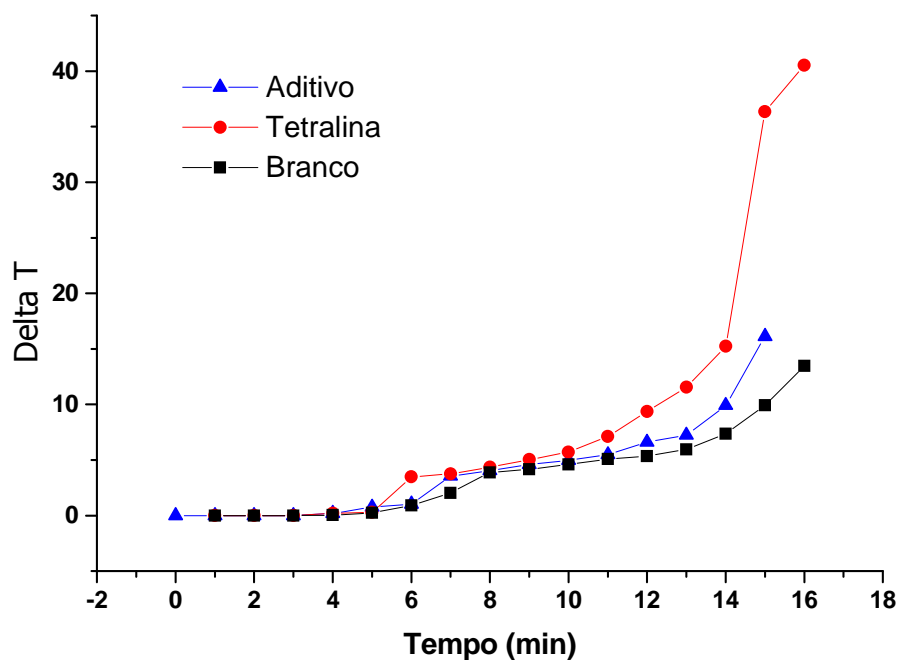


Figura 7.2 – Gráfico da cinética de floculação dos asfaltenos das amostras referentes ao corte > 400°C.

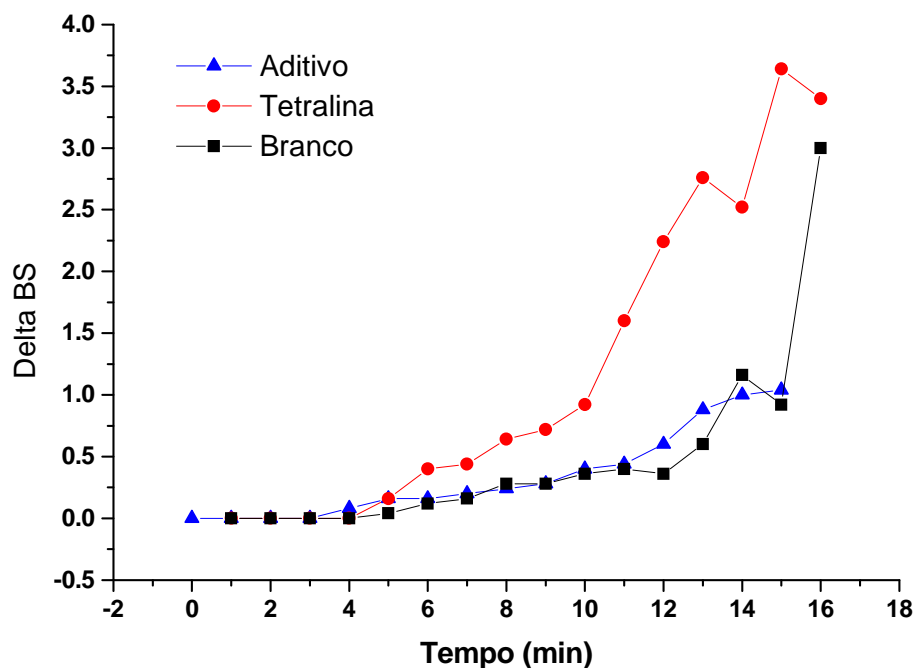


Figura 7.3 – Gráfico da cinética de precipitação dos asfaltenos e particulados das amostras referentes ao corte > 400°C.

A partir dos resultados obtidos através da técnica de varredura óptica, foi possível avaliar a influência da tetralina em relação aos fenômenos de espalhamento do fóton (λ^*) com acréscimo no Delta (BS), assim como, no fenômeno de coalescência, um maior Delta (T) associado à floculação dos asfaltenos (Tabela 7.7) (HENRIQUES *et al.*, 2011).

O retardo na floculação dos asfaltenos também pode ser provocado pela peptização dos asfaltenos no solvente, diminuindo a velocidade de floculação (amostra sem aditivo e com o aditivo comercial (HENRIQUES *et al.*, 2011)).

Tabela 7.7 – Resultados obtidos do processo de varredura ótica para as amostras com e sem aditivo.

<i>Corte > 400°C</i>	<i>Delta T (%)</i>	<i>Delta BS (%)</i>	<i>Número de Separabilidade ASTM D 7061-06</i>
Sem Aditivo	8,7	-6,6	1,95
Com Aditivo Comercial	9,1	-6,3	2,00
Com Tetralina	11,3	-6,7	4,33

Para avaliar a característica do resíduo formado pelo craqueamento térmico da tetralina, as amostras referentes ao corte > 400°C foram submetidas a um aquecimento por 30 minutos, em forno mufla a 450°C. A amostra contendo tetralina apresentou-se como um depósito quebradiço (Figura 7.4), enquanto que as amostras sem aditivo e as contendo o aditivo comercial formaram um depósito compacto (Figuras 7.5 e 7.6), respectivamente.

Durante o processamento do petróleo, alterações no equilíbrio de fases desta mistura (devida às mudanças de temperatura, pressão e composição) podem vir a comprometer a estabilidade de diversos componentes. Entre estes, os asfaltenos correspondem a uma das frações pesadas de petróleo com grande potencial para a formação de depósitos que podem acarretar no surgimento de uma fase sólida (ROGEL *et al* 2000). A adição da tetralina ao petróleo favoreceu uma alteração nas características do depósito formado, confirmando a importância da presença de solventes doadores de prótons na redução da formação de coque, em reações de hidrocraqueamento térmico (RAHIMI e GENTZIS, 2003).



Figura 7.4 – Depósito formado após 30 minutos a 450°C na amostra contendo tetralina.



Figura 7.5 – Depósito formado após 30 minutos a 450°C na amostra sem aditivo.



Figura 7.6 – Depósito formado após 30 minutos a 450°C na amostra com aditivo comercial.

A seguir são apresentados os dados obtidos no simulador Petro-SIM® com o intuito de estabelecer as correlações e avaliar a coerência entre os dados experimentais (curva PEV) e os obtidos por meio dos modelos desenvolvidos no capítulo 4 que já foram descritos na tese. Na Tabela 7.8 é apresentado o método de ensaio padrão para destilação de petróleo (ASTM D2892).

Tabela 7.8 – Resultados obtidos para a caracterização dos cortes obtidos pelo método de ensaio padrão para destilação de petróleo (ASTM D2892).

<i>Corte</i>	<i>Temperatura do corte (°C)</i>	<i>Massa (g)</i>	<i>Volume (ml)</i>	<i>Densidade (g/cm³)</i>	<i>%Rendimento Mássico</i>	<i>%Rendimento Volumétrico</i>
< 175°C	25,0	25,2	45,4	0,5591	0,38	0,60
175°C- 281°C	175,0	1058,7	1445,2	0,7326	15,83	18,95
281°C- 400°C	281,0	1205,0	1462,1	0,8242	18,02	19,17
>400°C	400,0	1372,9	1563,2	0,8783	20,53	20,50

Os dados calculados pelo simulador (Petro-SIM®) e os obtidos pela ASTM D2892 estão representados na Figura 7.7.

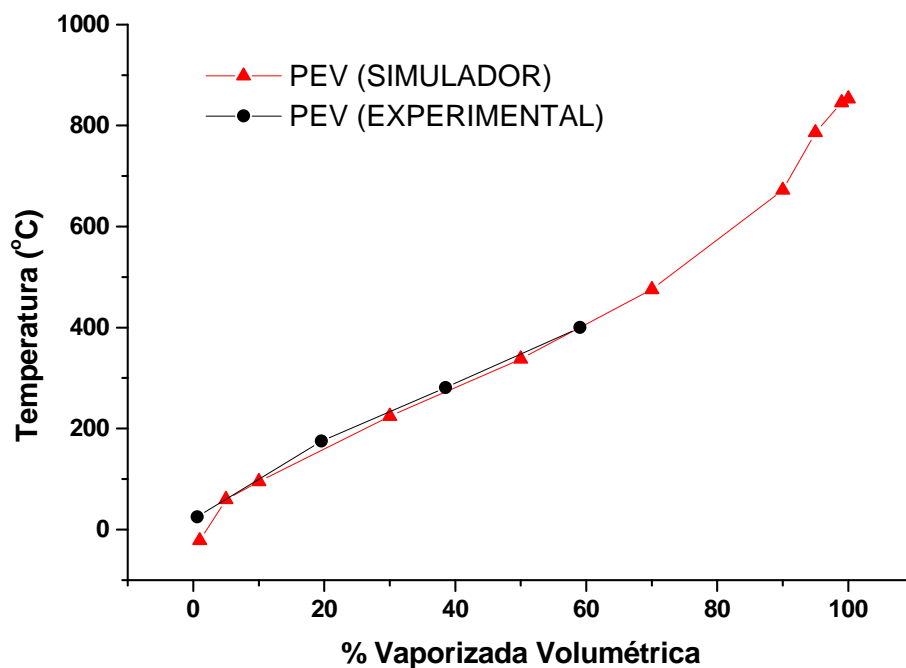


Figura 7.7 – Gráfico da correlação entre os dados calculados pelo simulador (Petro-SIM®) e dos obtidos pela ASTM D2892.

A partir dos dados obtidos na curva PEV pelo simulador do *blend*, iniciou-se o processo de simulação e foram obtidas as respostas apresentadas na Tabela 7.9 para os rendimentos das frações.

Tabela 7.9 – Resultados obtidos pelo simulador para as correntes dos cortes (ASTM D86).

<i>Rendimento</i>	<i>NL</i>	<i>NP</i>	<i>QI</i>	<i>DL</i>	<i>DP</i>
(% vol.)	<i>Temperatura</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Temperatura</i>
	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
PIE	-35,5	54,1	174,7	233,2	235,6
5	8,0	80,0	186,1	247,0	281,8
10	20,9	86,4	190,3	252,3	300,6
30	73,2	100,9	199,2	262,8	321,5
50	91,5	108,0	207,4	271,0	332,0
70	105,1	116,4	217,1	280,1	345,4
90	130,2	134,9	231,8	293,5	368,9
95	139,6	142,2	238,8	298,8	380,1
99	153,5	160,8	254,7	309,8	398,9
PFE	158,6	168,3	265,0	318,1	411,3

O gráfico da correlação entre os dados calculados pelo simulador (Petro-SIM®) e dos obtidos pela ASTM D86 é mostrado na Figura 7.8 a seguir.

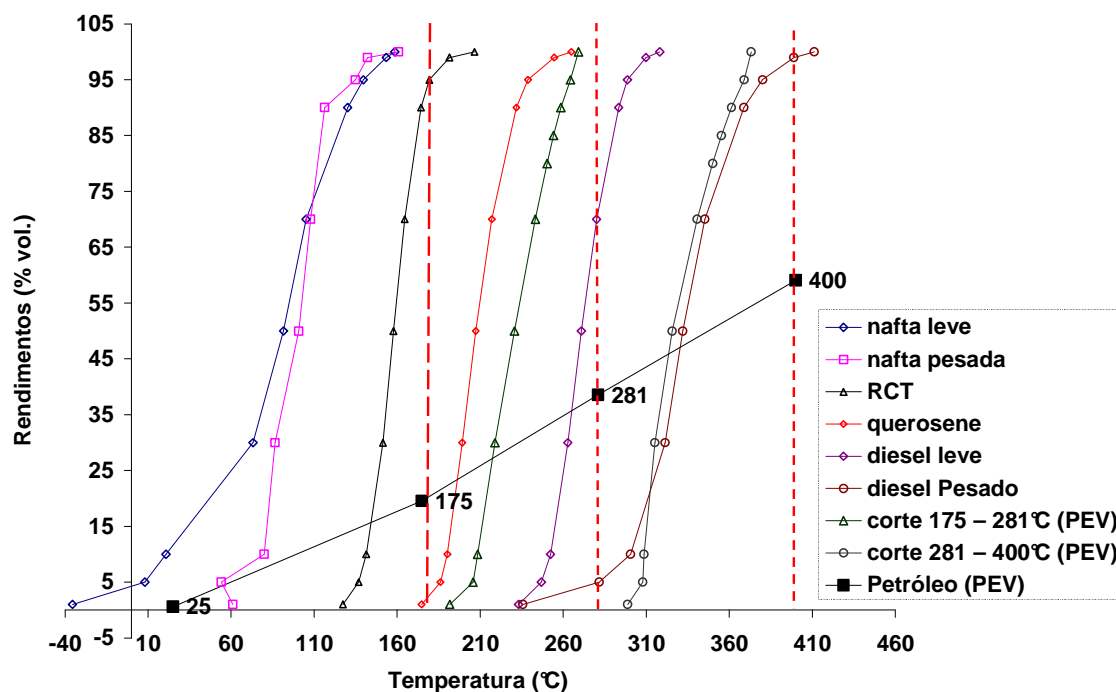


Figura 7.8 – Gráfico da correlação entre os dados calculados pelo simulador (Petro-SIM®) e dos obtidos pela ASTM D86.

As respostas obtidas na simulação de uma Unidade de Destilação Atmosférica “virtual” forneceram resultados satisfatórios, uma vez que os rendimentos obtidos nos cortes foram próximos ao resultado da PEV (ASTM D2892). Na Figura 7.8, observa-se que os valores obtidos através da destilação ASTM D86 para os cortes $< 175^{\circ}\text{C}$, $175^{\circ}\text{C} - 281^{\circ}\text{C}$ e $281^{\circ}\text{C} - 400^{\circ}\text{C}$ estão próximos aos valores obtidos pelo simulador comercial Petro-SIM®. As diferenças encontradas entre os resultados da simulação podem ser atribuídos às entradas dos dados, contudo não comprometem a confiabilidade da ferramenta utilizada, sendo essas compatíveis com os erros esperados em qualquer metodologia de modelagem.

7.5 Conclusões.

O presente estudo possibilita avaliar a influência da tetralina como solvente em misturas de petróleo. Neste caso, ao ser craqueado termicamente a 450°C , evita-se a formação de um resíduo mais denso. Este efeito se dá em função das reações que ocorrem, liberando prótons que evitam a peptização dos asfaltenos.

A leitura por varredura óptica é uma importante ferramenta para avaliação da estabilização dos petróleos sem aditivo e com aditivo comercial no corte $> 400^{\circ}\text{C}$ (PEV). Estas amostras formam agregados mais densos, com baixa transmitância ($< \Delta T$). A amostra de petróleo que foi destilada (PEV) com tetralina apresentou agregados de asfaltenos no solvente alifático menos denso ($> \Delta T$).

Como relatado na literatura, a presença da tetralina no petróleo favorece as reações de pirólise com doação de prótons ao meio, considerando que, durante o processo de micelização dos asfaltenos, tem-se a formação de complexos de transferência de carga e de ligações de hidrogênio. A presença de prótons inibe a estabilização dos produtos de decomposição que, em temperaturas elevadas, tendem a se polimerizar formando coque.

A presença de um solvente alifático (n-heptano) provoca a coprecipitação de parte das resinas e de outros componentes, que seriam responsáveis pela solubilização dos asfaltenos em um solvente mais polar, resultado observado apenas na amostra do corte $>400^{\circ}\text{C}$

contendo tetralina. A maior solubilização de material coprecipitado é observada quando r (diâmetro médio dos agregados) é reduzido, ficando mais próximo do meio solúvel ($> \Delta BS$, Figura 7.4).

O fenômeno de agregação não interfere nas respostas obtidas através da curva de destilação PEV conforme foi observado através das destilações ASTM D86 dos cortes.

Os resultados obtidos na simulação de uma Unidade de Destilação Atmosférica “virtual” foram coerentes aos obtidos nos cortes da curva PEV (ASTM D2892), demonstrando que a entrada de dados a partir do *Crude Assay* mostraram confiabilidade para o estudo proposto.

7.6 Referências Bibliográficas.

AL-SAMARRAIE, M.F., STEEDMAN, W. Pyrolysis of petroleum asphaltene in tetralin . *Fuel*. 1985, 64, 941-943.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, ASTM D 5443, Paraffin, Naphthene, and Aromatic Hydrocarbon Type Analysis in Petroleum Distillates through 200°C by Multi-Dimensional Gas Chromatography, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, ASTM D6560 (IP 143), Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products, 2000.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING & MATERIALS – ASTM D 1160 – 06, Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure; Copyright ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING & MATERIALS – ASTM D 4052-09 Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter;

Copyright ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING & MATERIALS – ASTM D 4057-06 Standard Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products; Copyright ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING & MATERIALS – ASTM D 4294-10 Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry; Copyright ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING & MATERIALS – ASTM D 445-09 Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity); Copyright ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING & MATERIALS – ASTM D 4530-07 Standard Test Method for Determination of Carbon Residue (Micro Method); Copyright ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING & MATERIALS – ASTM D 6703-07, Standard Test Method for Automated Heithaus Titrimetry ; Copyright ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING & MATERIALS – ASTM D 7061 – 06, Measuring n-heptano induced phase separation of asphaltene-containing heavy fuel oils as separability number by an optical scanning device; Copyright ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING & MATERIALS – ASTM D2892-10 Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column); Copyright

ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING & MATERIALS – ASTM D86 - 10a Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure); Copyright ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

BENJAMIN, B.M., RAAEN, V.F., MAUPIN, P.H., BROWN, L.L., COLLINS, C.J. *Fuel*. 1978, 57, 269.

CARLSON, C.S., LANGER, A.W., STEWART, J., HILL, R. M. Transfer of Hydrogen from Tetralin to Cracked Residua. *Thermal Hydrogenation*. 1958, v.50, p.1067-1070.

CLARKE, P.F., PRUDEN, B.B. Asphaltene precipitation: detection using heat transfer analysis, and inhibition using chemical additives. *Fuel*. 1997, v.76, 607-614.

COLLINS, C.J., RAAEN, V.F., BENJAMIN, B.M., KABALKA, G.W. Carbon-carbon cleavage during asphaltene formation. *Fuel*. 1977, v.56, 107.

GRAY, W.C., MCCAFFREY. Role of chain reactions and olefin formation in cracking, hydroconversion, and coking of petroleum and bitumen fractions, *Energy & Fuel*, 2002. 16, 756-766.

HENRIQUES, C.B., WINTER, A., KOROISHI, E.T., MACIEL FILHO, R., BUENO, M.I.M.S. Estudo da influência dos particulados no fenômeno de agregação dos asfaltenos por espectrometria de varredura óptica. *Química Nova*. v.34, n.3, p.424-429, 2011.

HOOPER, R.J., BATTAERD, H.A.J., EVANS, D.G. Thermal dissociation of tetralin between 300 and 450 °C, *Fuel*. 1979, 58, 132-138.

IGNASIAK, T.M., STRAUSZ, O.P. Reaction of Athabasca asphaltene with tetralin, *Fuel*. 1978, 57, 617-621.

ISO 14597 -07 – Petroleum products – Determination of vanadium and nickel content – Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry, Copyright International Organization for Standardization Provided by HIS under license with ISO.

MOSCHOPEDIS, S.E., FRYER, J.F., SPEIGHT, J.G. Investigation of asphaltene molecular weights . *Fuel*. 1976, 55, 227-232.

MUSHRUSH, G.W., STALICK, W. Pyrolysis of tetralin at 450-degrees-C, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1998, v.14, 17-23.

PAULI, A.T., BRANTHAVER, J.F. Relationships between asphaltenes, Heithaus compatibility parameters, and asphalt viscosity, *Petroleum Science and Technology*. **1998**, 16, 1125-1147.

PFEIFFER, J.P., SAAL, N.R.J. Asphaltic bitumen as colloid system, *Journal of Physical Chemistry*. 1940, 44, 139-165.

RAHIMI, P.M., GENTZIS, T. Thermal hydrocracking of Cold Lake vacuum bottoms asphaltenes and their subcomponents. *Fuel Processing Technology*, 2003, 80, 69-79.

RAHMANI, S., MCCAFFREY W., GRAY, M.R. Kinetics of Solvent Interactions with Asphaltenes during Coke Formation. *Energy&Fuels*. 2002, v.16, p.148-154.

ROGEL, E., LEO'N, O., TORRES, G., ESPIDEL, J. Aggregation of asphaltenes in organic solvents using surface tension measurements, *Fuel*, v. 79, p. 389–1394, 2000.

SALEH, Z.S., SHEIKHOESLAMI, R., WATKINSON, A.P. Blending effects on fouling of four crude oils. In ECI Symposium Series, Volume RP2: Proceedings of 6th International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning -Challenges and Opportunities, Engineering Conferences International, Kloster Irsee, Germany, June 5 - 10, 2005.

SCHERMER, W.E.M., MELEIN, P.M.J., VAN DEN BERG, F.G.A. *Petroleum Science and Technology*. 2004, 22, 1045.

WIEHE, I.A., KENNEDY, R.J. The oil compatibility model and crude oil incompatibility, *Energy & Fuel*. 2000, v.14, 56-59.

YEN, T.F., ERDMAN, J.G.; POLLACK, S.S. Investigation of structure of petroleum asphaltenes by x-ray diffraction, *Analytical Chemistry*. 1961, v.33, 1587-1594.

ZANG, C., LEE, C.W., KEOGH, R.A., DEMIREL, B., DAVIS, B.H. Thermal and catalytic conversion of asphaltenes. *Fuel*. 2001, 80, 1131-1146.

ZÍLIO, E.L., DOS SANTOS, M.F.P., CAMACHO, C.F.B. Estudo do modelo de compatibilidade em petróleos brasileiros *Bol. Téc. Petrobras*. 2003, v.46, 247-255.

CAPÍTULO 8

Conclusões e Sugestões para Estudos Futuros

8.1 Conclusões

No capítulo 1 desta tese verifica-se que é possível classificar em grupos de petróleos utilizando o espalhamento gerado pela fonte de raios-X e quimiometria, possibilitando a inclusão dos efeitos intrínsecos da matriz como um importante instrumento para análise de dados complexos. Outra importante constatação é a existência de uma correlação entre as propriedades físico-químicas e a região espectral abordada, abrindo um novo campo de pesquisa para classificação de petróleos. O tempo reduzido de ensaio e a facilidade de aquisição de um modelo, com grupo reduzido de amostras também pode ser considerado uma das vantagens desta técnica em relação a outras técnicas espectrométricas, como por exemplo a espectroscopia no infravermelho médio (NIR).

A aplicação da “livraria” LIBSVM possibilitou resolver problemas de regressão e modelamento em função da capacidade de generalização, evitando o *overfitting* em relação às redes neurais artificiais. As redes neurais artificiais ainda não são dotadas de algoritmos de treinamento capazes de maximizar a capacidade de generalização de uma forma sistemática, provocando sobre ajustes. Em muitos casos, a construção de modelos não lineares a partir do uso da rede neural artificial requer um longo tempo computacional e a função gerada não é robusta para tratamento de novos dados.

O algoritmo aplicado neste trabalho conseguiu gerar dez modelos para prever o grau API e os rendimentos volumétricos da curva PEV abrangendo petróleos e condensados (19 – 53 °API). Na faixa de temperaturas nas quais os modelos foram construídos, observou-se também um bom desempenho nos resultados de toda a faixa de treinamento, sendo que os resultados de validação apresentam variâncias equivalentes.

É importante ressaltar que o pequeno grupo de amostras (13 amostras), possibilitaram o desenvolvimento dos modelos. Observou-se que existe uma tendência a maior proximidade entre as curvas de destilação conforme os produtos tornam-se mais pesados.

Em relação aos dados obtidos pelo simulador, os valores obtidos para o corte referente à NP e NL apresentaram diferenças pouco significativas em relação às duas simulações realizadas. Estas variações podem estar associadas ao método de correlação entre a curva PEV e o ASTM D86 e pela presença de frações mais leves.

Em relação à simulação, os resultados obtidos para a caracterização das cargas a partir dos modelos que não foram significativamente diferentes dos valores experimentais, pode-se concluir que a simulação utilizando o banco de dados do *Petro-SIM*® gerou resultados dentro do intervalo de variabilidade em temperaturas não previstas pelo modelo sem desvios significativos, demonstrando a boa aderência dos modelos desenvolvidos. A aplicação da XRS aliada ao algoritmo SVM mostrou-se uma eficiente ferramenta para caracterizar *blends* de petróleos.

As respostas obtidas pelos algoritmos aplicados foram testadas em uma planta de Destilação Atmosférica “virtual”. Os dados obtidos pelo *blend* calculado pelo simulador comercial *Petro-SIM*® e os fornecidos pela técnica proposta, em relação aos rendimentos volumétricos das curvas de destilação e as vazões mássicas dos cortes não apresentaram diferenças significativas e estão adequados aos valores de entrada fornecidos. As pequenas diferenças encontradas na nafta leve são explicadas pelos valores dos rendimentos nas curvas de destilação ASTM D-86, uma vez que as correlações para o cálculo de massa molar dependem dessa curvas.

Outro aspecto abordado nesta tese foi à avaliação do fenômeno de agregação dos asfaltenos e do desenvolvimento de uma nova metodologia capaz de descreve-lo. A importância deste estudo no processo de caracterização do petróleo está na complexidade de *blends* processados no refino. Através da análise de sistemas dinâmicos de resposta transitórios e das informações obtidas por espectrometria NIR foi possível descrever o fenômeno.

A presença de particulados analisados por SEM permitiu identificar que o fenômeno de agregação dos asfaltenos sofre influência da composição do petróleo (SARA), bem como das características químicas das partículas dispersas no óleo. A composição destas partículas pode ser um fator dominante no processo de agregação como foi comprovado.

A avaliação dos resultados obtidos por varredura óptica (TURBISCAM) permitiu identificar e comparar o comportamento das amostras de acordo com a variação da sua composição. Através dos resultados, verificou-se a importância das resinas na estabilidade dos asfaltenos em solução, contribuindo para a dispersão dos asfaltenos e impedindo a sua separação. Esta nova metodologia de análise permite a avaliação de problemas de compatibilidade de petróleos e a identificação de amostras que podem formar emulsões estáveis durante o processamento de forma rápida.

A leitura por varredura óptica foi à análise utilizada na avaliação da influência do fenômeno de agregação dos asfaltenos na estabilização dos petróleos sem aditivo, com aditivo comercial e com tetralina com o intuito de se obter resíduo atmosférico com menor potencial de depósito a altas temperaturas ($> 400^{\circ}\text{C}$). O corte $> 400^{\circ}\text{C}$ da PEV foi analisado e os resultados indicaram que na presença do solvente doador de prótons para o corte $>400^{\circ}\text{C}$ a amostra apresentou maior solubilização dos asfaltenos evitando a formação de um resíduo mais denso. Este efeito se dá em função das reações que ocorrem, liberando prótons que evitam a peptização dos asfaltenos.

O fenômeno de agregação não interferiu nas respostas obtidas através da curva de destilação PEV conforme foi observado através das destilações ASTM D86 dos cortes.

Os resultados obtidos na simulação de uma Unidade de Destilação Atmosférica “virtual” foram coerentes aos obtidos nos cortes da curva PEV (ASTM D2892), demonstrando que a entrada de dados a partir do *Crude Assay* mostrou confiabilidade para o estudo proposto.

8.2 Sugestões para estudos futuros

O desenvolvimento deste trabalho de doutoramento levantou possibilidades de extensão e/ou investigação mais aprofundada, bem como novas frentes de pesquisa, que são aqui apresentadas como sugestões de trabalhos futuros.

- Utilizar o algoritmo SVM e a técnica XRS para prever outras propriedades físico-químicas dos petróleos puros e *blends* como, por exemplo, o ponto de fluidez, a viscosidade e o número de acidez total e naftênica.
- Utilizar o Simulador Petro-SIM® com *blends* recebidos no refino com o objetivo de se validar os modelos obtidos por LIBSVM nesta tese.
- Utilizar as técnicas desenvolvidas nesta tese para prever o fenômeno de agregação dos asfaltenos para amostras dos novos campos petrolíferos (pré-sal).
- Ampliar os estudos desenvolvidos para a classificação de petróleos.

APÊNDICE

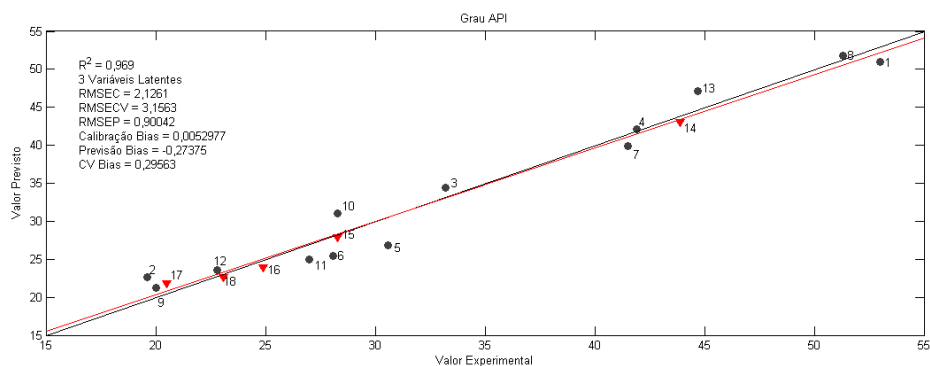


Figura A1. Gráfico da correlação entre os valores previstos e os valores experimentais para a determinação do Grau API

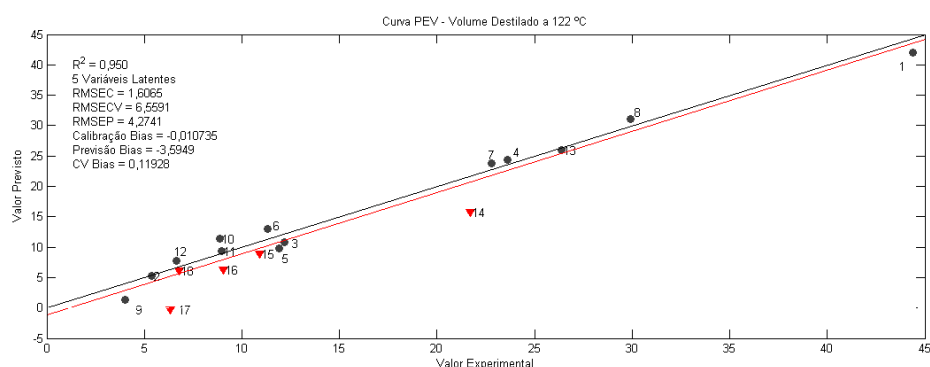


Figura A2. Gráfico da correlação entre os valores previstos e os valores experimentais para a determinação dos percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 122 °C)

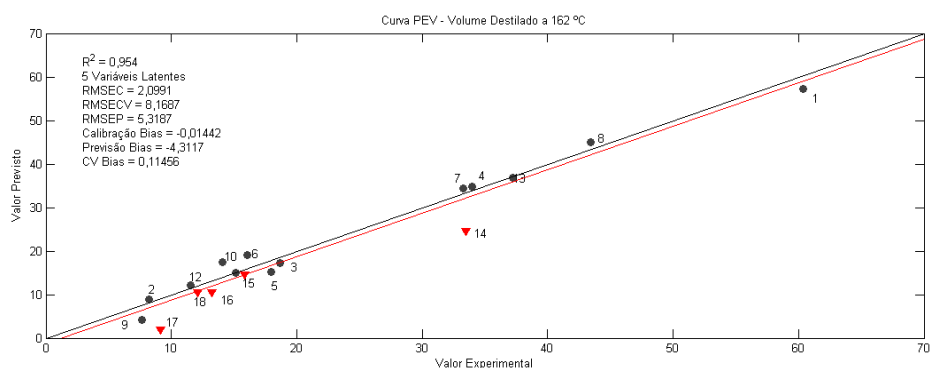


Figura A3. Gráfico da correlação entre os valores previstos e os valores experimentais para a determinação dos percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 162 °C)

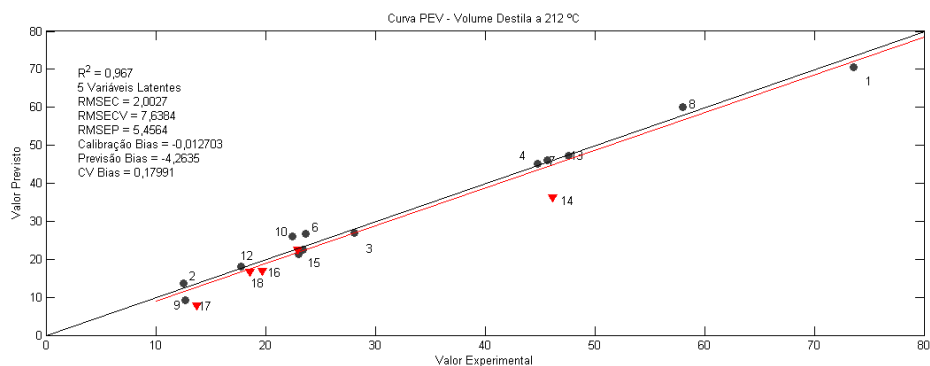


Figura A4. Gráfico da correlação entre os valores previstos e os valores experimentais para a determinação dos percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 212 °C)

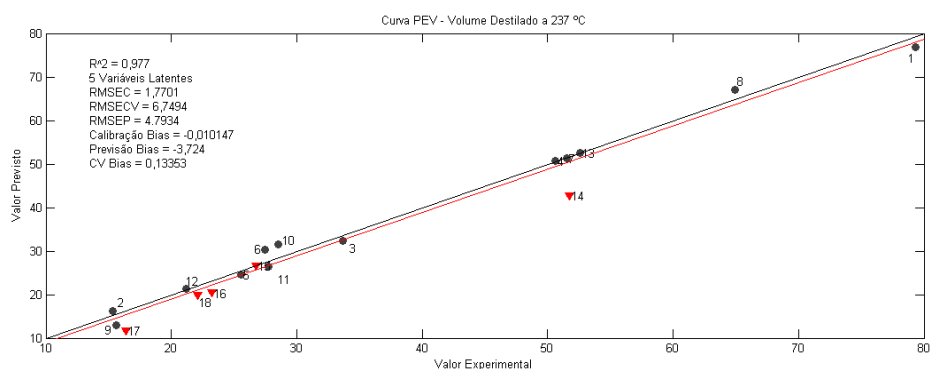


Figura A5. Gráfico da correlação entre os valores previstos e os valores experimentais para a determinação dos percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 237 °C)

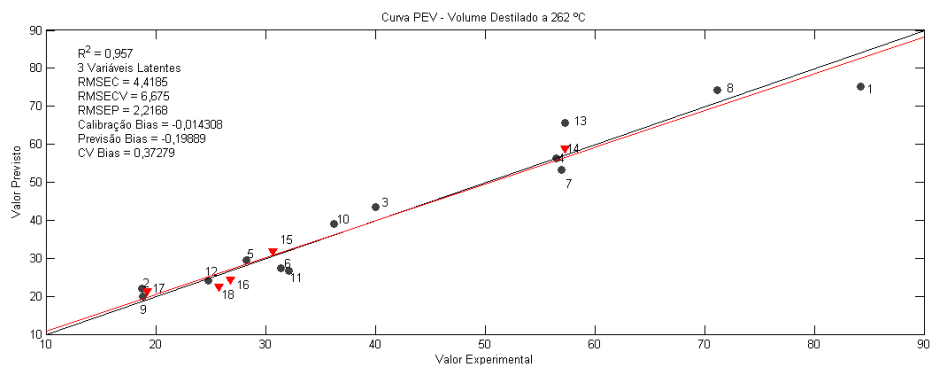


Figura A6. Gráfico da correlação entre os valores previstos e os valores experimentais para a determinação dos percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 262 °C)

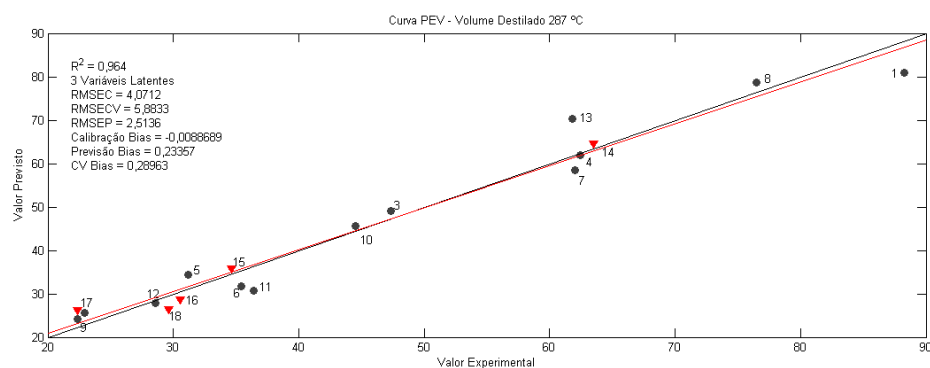


Figura A7. Gráfico da correlação entre os valores previstos e os valores experimentais para a determinação dos percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 287 °C)

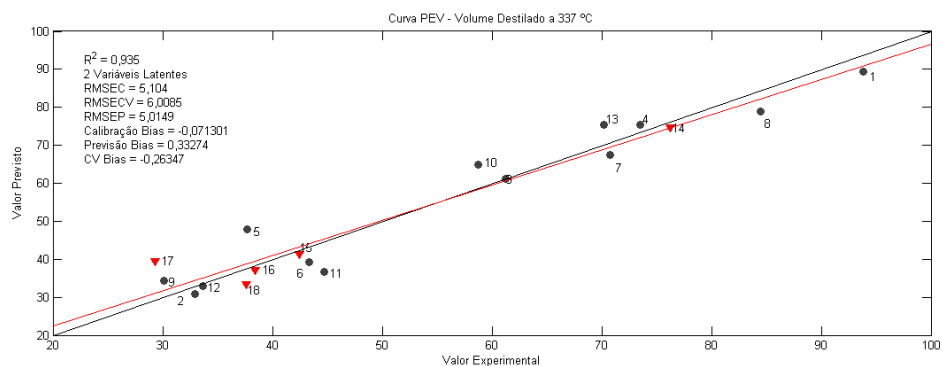


Figura A8. Gráfico da correlação entre os valores previstos e os valores experimentais para a determinação dos percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 337 °C)

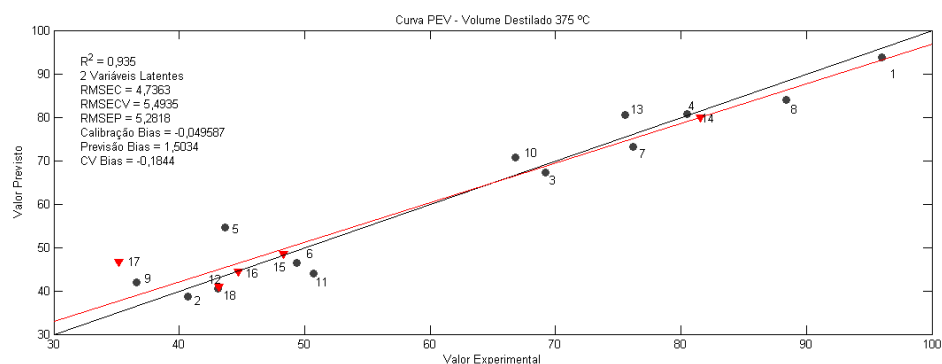


Figura A9. Gráfico da correlação entre os valores previstos e os valores experimentais para a determinação dos percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 375 °C)

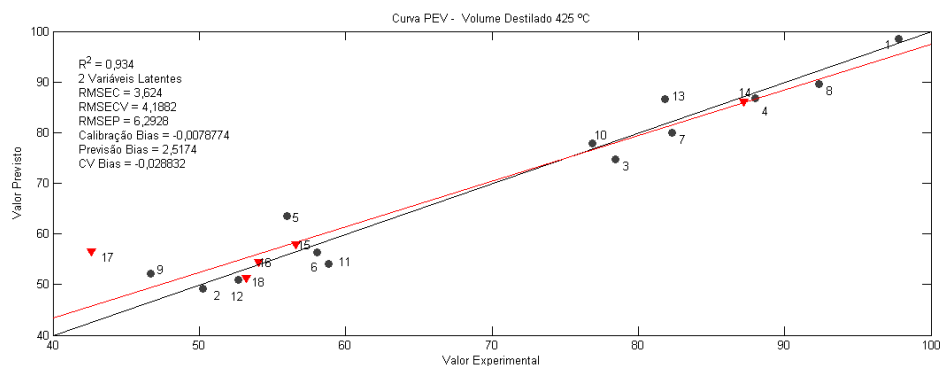


Figura A10. Gráfico da correlação entre os valores previstos e os valores experimentais para a determinação dos percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 425 °C)

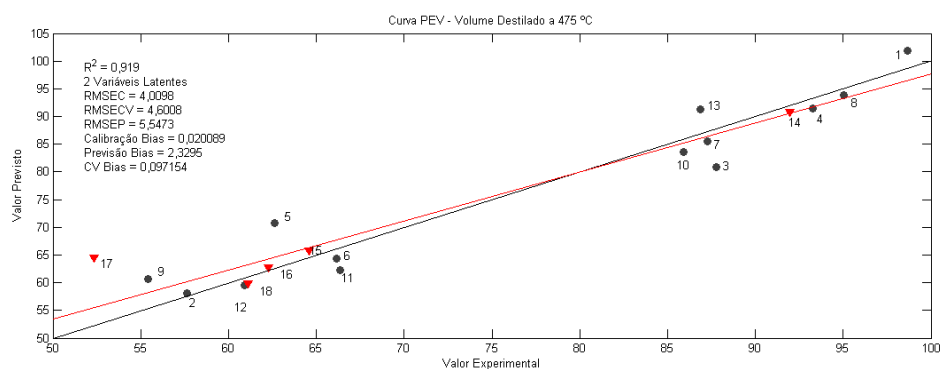


Figura A11. Gráfico da correlação entre os valores previstos e os valores experimentais para a determinação dos percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 475 °C)

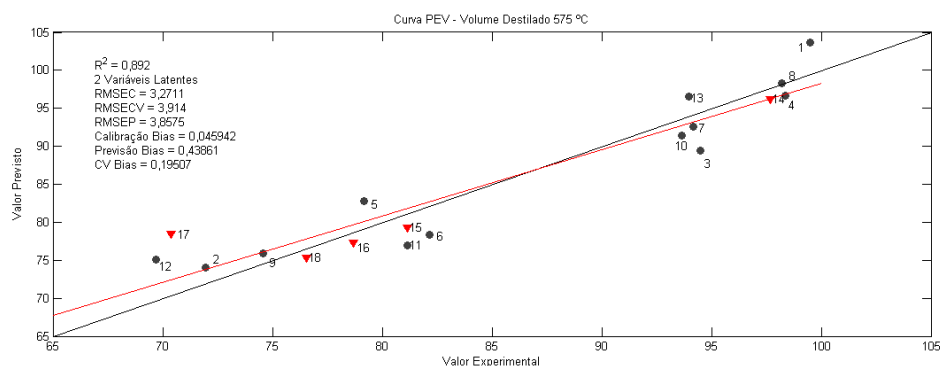


Figura A12. Gráfico da correlação entre os valores previstos e os valores experimentais para a determinação dos percentuais volumétricos obtidos através da curva PEV para a matriz de treinamento e a matriz de validação (Temperatura de 575 °C)